

SÉRIE N° 1.747

N° D'ORDRE : 2.613

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Pierre CHATELAIN

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE, AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

Première Thèse :

**PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PARA-AZOXYPHENÉTOL ET DU
PARA-AZOXYANISOL SOUS LES TROIS ÉTATS : CRISTAL
SOLIDE, CRISTAL LIQUIDE, LIQUIDE ISOTROPE.**

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

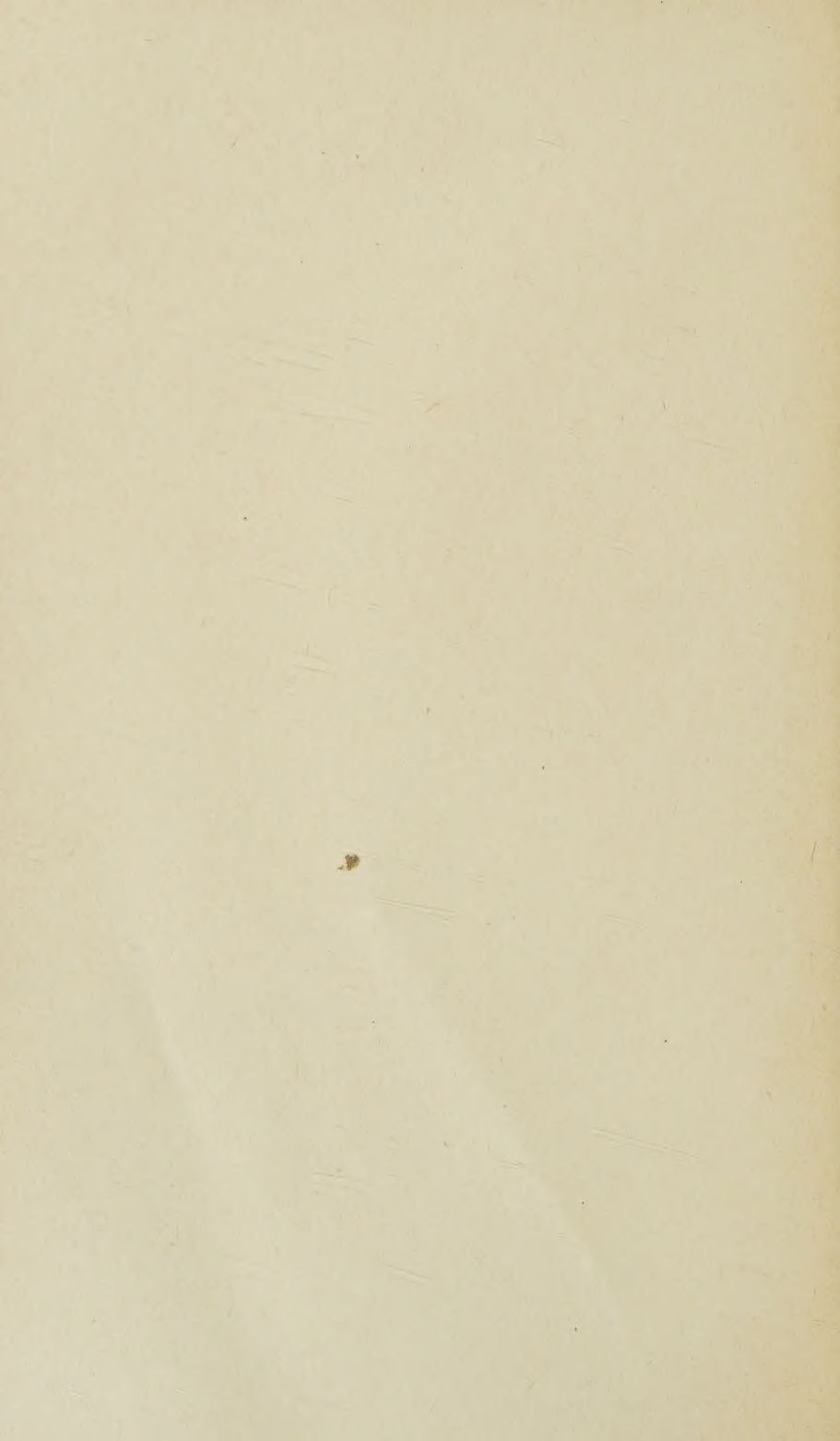
Soutenues le 26 octobre 1937 devant la Commission d'examen

MM. CH. MAUGUIN, *Président*

CH. JACOB
J. WYART } *Examineurs*

PARIS

1937



PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PARA-AZOXYPHENETOL ET DU PARA-
AZOXYANISOL SOUS LES TROIS ÉTATS : CRISTAL SOLIDE,
CRISTAL LIQUIDE, LIQUIDE ISOTROPE.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire.....
Doyen

M. MOLLIARD.
C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraire.	H. LEBESGUE.	GUILLET.	BLAISE.	VESSIOT.
	A. FERNBACH.	PECHARD.	DANGEARD.	PORTIER.
	Émile PICARD.	FREUNDLER.	LESPIEAU.	MOLLIARD.
	Rémi PERRIER.	AUGER.	MARCHIS.	LAPICQUE.
	LÉON BRILLOUIN.			

PROFESSEURS

G. BERTRAND....	T	Chimie biologique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. CAULLERY....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	HENRI VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
Émile BOREL....	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
Jean PERRIN....	T	Chimie physique.	M. FRÉCHET....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
H. ABRABAM....	T	Physique.	E. ESCLANGON...	T Astronomie.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	M ^{me} RAMAINT-LUCAS.....	T Chimie organique.
A. GOTTON.....	T	Recherches physiques.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles FABRY...	T	Enseignement physique	PAUTHENIER....	Physique (P.C.B.).
Charles PÉREZ...	T	Zoologie.	DE BROGLIE....	T Théories physiques.
Léon BERTRAND.	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD....	T	Chimie minérale.	LABROUSTE....	Physique du Globe.
Paul MONTEL...	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT.	T	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM.	T	Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P.C.B.).
O. DUBOSCQ....	T	Biologie maritime.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques gén.
C. MAUGUIN....	T	Minéralogie.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.	T	Pétrographie.	HACKSPILL....	(Chimie (P. C. B.))
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P.C.B.).
Eugène BLOCH..	T	Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT....		Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS....		Enseign. de Physique.	GAULT.....	Chimie (P.C.B.).
A. DEBIERNE...	T	Physique générale et Radioactivité.	CROZE.....	Physique.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER....		Optique appliquée.	LANQUINE....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	T	Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques gén.
M. JAVILLIER...		Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
L. JOLEAUD....		Paléontologie.	MILLOT.....	Zoologie (P.C.B.).
ROBERT-LÉVY...	T	Physiologie comparée.	F. PERRIN....	Théories physiques.
			VAVON.....	Chimie organique.
			G. DARMOIS....	Calcul des Probabilités et Physique-Math.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Pierre CHATELAIN

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE, AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

Première Thèse :

**PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PARA-AZOXYPHENÉTOL ET DU
PARA-AZOXYANISOL SOUS LES TROIS ÉTATS : CRISTAL
SOLIDE, CRISTAL LIQUIDE, LIQUIDE ISOTROPE.**

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le octobre 1937 devant la Commission d'examen

MM. CH. MAUGUIN, *Président*

CH. JACOB
J. WYART } *Examineurs*

PARIS

1937



A MON MAITRE

M. CH. MAUGUIN

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

*Hommage de ma profonde
gratitude et de ma respectueuse affection.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA SOEUR SUZANNE

(1908-1935)

A MES PARENTS

INTRODUCTION

C'est en 1889 que Lehmann, observant au microscope polarisant du benzoate de cholestérine, découvert par Reinitzer, attira, pour la première fois, l'attention sur les singulières propriétés optiques de ce corps lorsqu'il est maintenu entre $145^{\circ} 5$ et $178^{\circ} 5$. Rapprochant l'anisotropie observée et la fluidité de la préparation, il donna à cette phase le nom de cristal liquide.

Peu de temps après, Gattermann (1) fit des observations analogues sur le para-azoxyphénétol et le para-azoxyanisol.

Vorlander (2) et ses élèves recherchèrent alors systématiquement les corps organiques susceptibles de donner des cristaux liquides et, à l'heure actuelle, on en connaît plus de 2.000.

Les idées de Lehmann, rapprochant ces liquides des cristaux, furent, au début, vivement combattues par les physico-chimistes allemands, qui attribuaient le trouble observé durant la phase anisotrope à une émulsion de deux liquides. Schenck (3) montra que l'on avait bien affaire à des corps purs et défendit les idées de Lehmann.

Cependant jusqu'en 1910 les idées des chimistes et des physiciens sur cette question restèrent assez confuses. A cette époque les minéralogistes français G. Friedel et

F. Grandjean (4) firent une étude systématique de ces substances, au point de vue optique, et M. Ch. Mauguin (5) par quelques expériences simples apporta, le premier, des idées nettes sur la structure de ces liquides et l'interprétation de leurs propriétés optiques.

G. Friedel (6) combattit alors l'expression de cristal liquide, car si les molécules sont arrangées dans cette phase d'une façon plus ordonnée que dans les liquides ordinaires, on est encore loin de la structure périodique des cristaux. Il proposa le nom de phases mésomorphes pour désigner ces nouveaux états de la matière, distinguant deux états suivant la structure : l'état smectique et l'état nématique.

On a cependant continué à parler de cristaux liquides, car cette expression fait image ; il est bien entendu que l'on désigne ainsi des liquides non isotropes.

Depuis M. Ch. Mauguin a découvert l'action du champ magnétique sur les liquides nématiques (7), le mouvement brownien (8) et l'orientation des corps mésomorphes par les cristaux (9), G. Friedel et Grandjean la structure à coniques focales de la phase smectique (10), Grandjean les gouttes à gradins (11) et l'écoulement rectiligne des corps smectiques sur les cristaux qui les orientent, les plans équidistants qui caractérisent la structure des corps nématiques du type cholestérique (6).

A l'étranger de nombreux physiciens ont également entrepris cette étude, en particulier en Hollande l'école d'Ornstein et en U. R. S. S celle de Freedéricksz.

Ces travaux devenaient si nombreux qu'en 1931 le Zeitschrift für Kristallographie (12) consacrait aux cristaux liquides plus de la moitié d'un volume, et, qu'en avril 1933, la Faraday Society organisait une discussion générale sur ce sujet, avec le concours de nombreux savants venus de toutes les parties du monde ; le compte rendu de cette

discussion a été publié par les Transactions of the Faraday Society (13).

Enfin en 1935 M. Ch. Mauguin a publié dans le traité de Chimie organique de V. Grignard une étude très documentée de cette question (14).

Ces différents travaux, parus tout récemment, exposent l'état actuel de la question et me dispensent de donner ici une bibliographie complète.

L'étude des cristaux liquides est donc, à l'heure actuelle, considérée comme une étude particulièrement attirante non seulement par les minéralogistes mais aussi par les physiiciens, car, malgré le grand nombre de travaux publiés jusqu'ici, bien des aspects de cette question sont encore obscurs. Il reste à trouver, d'une façon précise, les propriétés particulières qui font que certains corps seulement donnent naissance à des cristaux liquides, à expliquer à partir de ces propriétés tous les faits observés. De plus les états mésomorphes constituent des états intermédiaires entre l'état liquide, où les molécules sont disposées au hasard, et l'état cristallin où elles sont disposées avec une régularité parfaite ; leur étude permettra sans doute d'apporter des éléments nouveaux à la connaissance de ces deux derniers états.

Jusqu'à présent les recherches apportant des résultats numériques susceptibles de permettre un contrôle des théories sont assez rares. En particulier, par suite des difficultés rencontrées, les propriétés optiques du para-azoxyphénétol et du para-azoxyanisol sont assez mal connues. Sur le conseil de M. Ch. Mauguin, j'ai entrepris de faire cette étude et ce sont les résultats que j'ai obtenus qui sont exposés dans ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris.

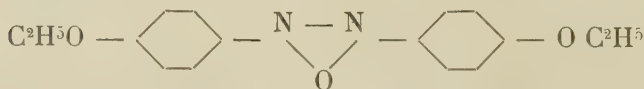
Je suis heureux d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à M. Ch. Mauguin, membre de l'Institut, directeur de ce laboratoire, pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu porter à mon travail ; la connaissance approfondie, qu'il possède de ce sujet, lui a permis de me prodiguer les conseils et m'a évité bien des tâtonnements, je l'en remercie très vivement.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à M. J. Wyart, maître de conférence au laboratoire de Minéralogie, qui, par sa grande complaisance, a toujours facilité mon travail et dont l'aide amicale m'a été très précieuse.

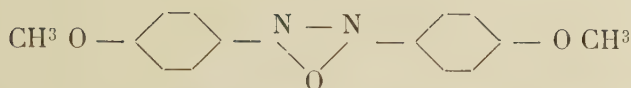
PLAN DE CE TRAVAIL

L'état nématique est caractérisé par une structure qui suppose le parallélisme d'une direction déterminée de chaque molécule ; celle de l'état smectique est un peu plus compliquée, les molécules sont, non seulement parallèles, mais aussi réparties entre des surfaces parallèles et équidistantes, ces surfaces sont des cyclides de Dupin qui peuvent parfois dégénérer en plans. Entre ces deux états j'ai choisi le premier, dont la structure plus simple se prête mieux à l'interprétation.

Parmi les très nombreux corps nématiques j'ai pris le para-azoxyphénétol et le para-azoxyanisole : ces deux corps sont ceux qui ont les formules chimiques les moins compliquées.



pour le premier et



pour le second ; les domaines d'existences des cristaux liquides s'étendent respectivement de 135° à 165° et de 115° 5 à 134°.

Leur préparation est assez facile, aussi sont-ils fournis par les maisons de produits chimiques suffisamment purs, en général, pour se prêter à une étude de leurs propriétés physiques.

D'autre part, et sans doute pour les raisons données ici, ils ont été pris comme type des corps nématiques par la plupart des chercheurs ; il en résulte que ce sont les seuls corps pour lesquels on ait déjà d'assez nombreuses données numériques ; il était donc particulièrement important de les compléter, car on peut espérer qu'une théorie de ces états s'imposera le jour où un grand nombre de mesures auront été réunies.

Deux méthodes ont été utilisées pour faire ces mesures : la première consiste à étudier ces corps en couche très mince, en les orientant par la seule action des parois et en suivant toujours toutes les opérations par l'observation directe des préparations au microscope polarisant ; elle a été utilisée surtout par l'école des minéralogistes français qui ont tant contribué à éclaircir cette question. La seconde méthode consiste à orienter ces liquides par un champ magnétique ; celui-ci agissant sur chaque molécule, permet de réaliser une bonne orientation sur une grande épaisseur ; cette méthode a cependant l'inconvénient de ne pas éliminer l'action superficielle des parois, les liquides doivent toujours être contenus dans une cuve, l'action des parois sur les molécules qui sont à leur contact ou à quelques microns de distance peut contrarier celle du champ comme

l'a montré Freedéricksz (15). Il en résulte une incertitude dans l'interprétation des résultats des mesures : lorsqu'on augmente l'intensité du champ magnétique il est difficile de savoir si la variation correspondante de la grandeur étudiée est due à une modification de toute la masse du liquide ou seulement à la diminution de l'épaisseur de liquide soumise à l'action des parois.

C'est pourquoi j'ai préféré utiliser la première méthode ; j'ai donc étudié les propriétés optiques de couches minces d'azoxyphénétol ou d'azoxyanisol orientées uniquement par l'action des parois.

Le chapitre premier est consacré à l'étude cristallographique et optique des solides.

Le chapitre deuxième décrit la méthode utilisée pour mesurer les deux indices du liquide orienté, en fonction de la température et de la longueur d'onde.

Le chapitre troisième donne les résultats obtenus par cette méthode, ainsi que les relations que ces indices présentent entre eux telles que les résultats expérimentaux les font apparaître.

Le chapitre quatrième relie les idées, que nous avons sur la structure des cristaux liquides, aux résultats expérimentaux, par une théorie électromagnétique des indices tout à fait analogue aux théories classiques.

Le chapitre V est consacré à une étude qualitative de l'absorption en lumière polarisée afin de rendre compte du dichroïsme de ces corps tant à l'état solide qu'à l'état nématique.

Le chapitre VI étudie le retard optique introduit par une lame de cristal liquide en fonction de l'épaisseur.

Enfin le chapitre VII est consacré à l'étude de l'action du champ magnétique agissant en concordance avec celle des parois sur une préparation de liquide anisotrope.

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES ET OPTIQUES DU PARA-AZOXYPHÉNÉTOL ET DU PARA-AZOXYANISOL A L'ÉTAT SOLIDE

L'étude du para-azoxyphénétol et du para-azoxyanisol, à l'état solide, s'impose en vue de l'étude ultérieure des liquides anisotropes auxquels ils donnent naissance par fusion. Les molécules étant disposées aux nœuds d'un réseau dans le cristal, étudier les propriétés optiques de ce dernier revient à étudier celles de la molécule ou d'un groupement de quelques molécules. Celles-ci se retrouvant dans le liquide anisotrope avec un arrangement un peu différent, la comparaison des propriétés de ces deux états de la matière doit conduire à une compréhension plus approfondie de l'état nématique.

Mode d'obtention des cristaux.

Ces corps se trouvent dans le commerce sous la forme d'une poudre constituée par des cristaux en forme d'aiguilles de petites dimensions (de l'ordre de $1/10$ de mm).

Il fallait tout d'abord obtenir des cristaux de dimensions plus grandes. Après de nombreux essais, l'évaporation lente, à la température ordinaire, d'une solution dans l'éther a donné de bons résultats. L'éther dissous quelques

grammes de ces substances par litre, et la solubilité varie assez lentement avec la température, aussi il suffit de mettre la solution dans une salle fermée, ne contenant pas d'appareils de chauffage, pour obtenir une cristallisation régulière. Malgré la grande volatilité de l'éther, l'évaporation est très lente si l'on a soin de placer le liquide dans un ballon ayant un col de quelques centimètres de long ; la vapeur d'éther, plus lourde que l'air, diffuse dans l'atmosphère assez lentement pour que 200 grammes de solution mettent plus de trois semaines pour s'évaporer.

Des cristaux, non maclés, ayant en moyenne 0 cm. 5 dans toutes leurs dimensions ont été ainsi obtenus.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

I. *Para-azoxyphénétol*. — Les cristaux d'azoxyphénétol verts jaunes, transparents, ont un éclat adamantin dû à la grande valeur d'un des indices. Ils sont tendres, leur dureté est voisine de celle du gypse, et la présence d'un clivage très facile les rend fragiles.

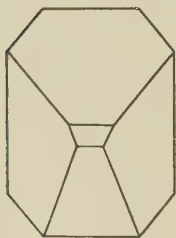


FIG. 1.
Cristal de para-
azoxyphénétol.

Ils appartiennent au système monoclinique et ont une symétrie holoédrique. Ils présentent (fig. 1) toujours le même ensemble de faces de notations $(0\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 0\ 1)$ et $(2\ 1\ 1)$.

La direction du clivage est celle du plan $(1\ 0\ 0)$.

Les angles ont été mesurés avec un goniomètre à axe vertical muni d'un collimateur et d'une lunette. Sur certaines faces les images obtenues par réflexion, ne sont pas toujours parfaites ; aussi des mesures ont été faites sur un

grand nombre de cristaux et celles qui correspondent à de bonnes images ont été retenues.

Les valeurs des angles ci-dessous ont été déterminées :

$$\begin{array}{ll} (0\ 0\ 1) (1\ 0\ 0) : 94^{\circ} 20' & (0\ 0\ 1) (1\ 0\ 1) : 134^{\circ} 35' \\ (0\ 0\ 1) (2\ 1\ 1) : 106^{\circ} 38' & (1\ 0\ 0) (2\ 1\ 1) : 124^{\circ} 5' \end{array}$$

Les paramètres cristallographiques calculés à l'aide de ces nombres sont :

$$a : b : c = 2,93 : 1 : 3,23 \qquad \beta = 94^{\circ} 20'$$

Une étude, assez succincte, de ces cristaux a été faite au moyen des rayons X par Bernal et Crowfoot (13) qui trouvent :

$$a = 15,4 \text{ \AA} \qquad b = 5,41 \text{ \AA} \qquad c = 17,6 \text{ \AA} \qquad \beta = 94^{\circ}$$

Ces nombres ne sont pas en très bon accord avec les nombres déduits des mesures d'angles. J'ai repris l'étude aux rayons X (Raie K α du cuivre) et j'ai trouvé :

$$a = 15,8 \text{ \AA} \qquad b = 5,43 \text{ \AA} \qquad c = 17,4 \text{ \AA} \qquad \beta = 94^{\circ} 20'$$

La mesure de a et de c est imprécise, car les clichés, obtenus en faisant tourner le cristal autour de Ox ou de Oz, comprennent des strates très serrées, contenant chacune un grand nombre de taches, beaucoup de taches sont dédoublées et accompagnées de traînées que Bernal pense être produites par une oscillation statistique des molécules suivant leur allongement. Pour déterminer a et c avec précision l'utilisation d'une chambre de Weisemberg paraît nécessaire.

Les diagrammes obtenus en faisant tourner le cristal autour de Oy sont, au contraire, très nets et permettent de bonnes mesures. On peut donc prendre $b = 5,42 \text{ \AA}$ avec

une grande précision et les paramètres cristallographiques permettent de calculer a et c :

$$a = 15,9 \text{ \AA} \quad b = 5,42 \text{ \AA} \quad c = 17,5 \text{ \AA} \quad \beta = 94^{\circ} 20'$$

La densité, mesurée par la méthode des liqueurs denses sur un petit cristal paraissant sans défaut, a pour valeur 1,253. Comme la masse moléculaire du para-azoxyphénétol est de 286 on en conclut qu'il y a 4 molécules dans la maille (densité calculée 1,261). Bernal place ces molécules avec leur allongement voisin de la direction $[\bar{1} 0 2]$.

II. *Para-azoxyanisol*. — Les cristaux de para-azoxyanisol sont moins beaux que ceux de para-azoxyphénétol ; aussi tendres ils sont extrêmement cassants bien qu'ils ne présentent pas de clivage net.

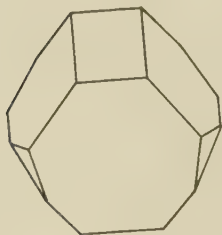


FIG. 2.
Cristal de para-
azoxyanisol.

Ils appartiennent également au système monoclinique, avec la symétrie holoédrique. Les faces qui les limitent (fig. 2) ont pour notations : $(0 0 1)$, $(1 0 0)$, $(0 1 2)$, $(1 1 \bar{1})$.

Les faces (001) et (100) sont accompagnées d'un très grand nombre de petites facettes peu inclinées sur elles, leur donnant un aspect arrondi. Ce fait rend les mesures d'angles assez incertaines et explique que les divers auteurs qui ont étudié ce cristal donnent des nombres assez différents (16) (17).

Après avoir examiné un assez grand nombre de cristaux, j'ai obtenu les résultats ci-dessous :

$$\begin{array}{ll} (0 0 1) (1 0 0) : 108^{\circ} 20' & (0 1 2) (1 1 \bar{1}) : 129^{\circ} 9' \\ (0 1 2) (0 1 \bar{2}) : 101^{\circ} 50' & (0 1 \bar{2}) (1 1 \bar{1}) : 144^{\circ} 5' \end{array}$$

Les paramètres cristallographiques calculés à l'aide de ces nombres sont :

$$a : b : c = 1,988 : 1 : 2,590 \quad \beta = 108^{\circ} 20'$$

Ces nombres sont en assez bon accord avec les dimensions de la maille élémentaire déterminée par Wurstlin (18) au moyen des rayons X. Il indique que la densité étant de 1,348 il y a 8 molécules dans la maille disposées avec leur allongement parallèle à la direction $[\bar{1} 0 1]$.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Ces cristaux étant monocliniques, la position de l'ellipsoïde des indices n'est pas complètement déterminée. L'un des axes principaux est dirigé suivant l'axe binaire, les deux autres sont dans le plan de symétrie. Pour repérer la position de ces derniers des lames parallèles au plan de symétrie ont été taillées, ainsi que des lames perpendiculaires à la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques, pour mesurer l'angle de ces derniers.

Les indices principaux ont été déterminés en utilisant la méthode du prisme ; l'appareil d'Abbe ne permet pas en effet de mesurer n_g car il a une valeur supérieure à 2 ; comme, d'autre part, en raison des faibles dimensions des cristaux il est difficile d'obtenir les faces rigoureusement planes qu'exige la méthode de réflexion totale, les indices n_p et n_m ont été, eux aussi, déterminés par la méthode du prisme.

Taille des lames et des prismes. — La petite dimension des cristaux et leur grande fragilité a rendu très délicate cette opération.

Les cristaux ont été englobés dans du plâtre, dont la

dureté est voisine de la leur, et usés en frottant le tout doucement sur un plateau de verre dressé, humecté d'eau tenant en suspension de l'alumine en grains très fins. Le polissage est achevé en remplaçant l'alumine par de la poussière d'azoxyphénétol ou d'azoxyanisole. On obtient ainsi des faces planes, sans trop de rayures, donnant par réflexion d'assez bonnes images.

Lames parallèles au plan (0 1 0). — La taille de ces lames dans la bonne direction est assez facile, car le plan de symétrie des cristaux se voit facilement. On taille une première face sensiblement parallèle à ce plan et on corrige ensuite en mesurant l'angle de la face obtenue avec les plans (0 0 1) et (1 0 0).

Lames perpendiculaires à la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques. — La taille en est beaucoup plus délicate, car cette direction n'est parallèle à aucune direction caractéristique du cristal. On arrive peu à peu à la bonne orientation en se guidant par des examens fréquents de la lame au microscope polarisant en lumière convergente.

Prismes servant à la détermination des indices. — Ces prismes ont été taillés avec leurs arêtes respectivement parallèles aux directions des trois axes de l'ellipsoïde des indices. L'une de ces directions, confondue avec celle de l'axe binaire, est parallèle à l'intersection des plans (0 0 1) et (1 0 0), le prisme correspondant est facile à tailler. Les deux autres sont situées dans le plan de symétrie avec une orientation quelconque, aussi, sur des cristaux aussi petits, on peut s'écarter de plusieurs degrés de la direction voulue. Une dizaine de prismes ont été taillés et, parmi eux, seuls ont été conservés les prismes qui donnaient la même valeur pour l'indice en utilisant un faisceau les traversant au minimum de déviation ou des faisceaux entrant dans le prisme perpendiculairement à l'une ou l'autre des

faces ; ce fait caractérise en effet un prisme dont l'arête est parallèle à l'un des axes de l'ellipsoïde des indices.

Résultats des mesures.

I. — *Para-azoxyphénétol*.

Position de l'ellipsoïde des indices.

L'axe moyen de l'ellipsoïde est dirigé suivant l'axe binaire. Le grand axe est dans le plan de symétrie et fait un angle de $59^{\circ}1/2$ avec le plan (001), il est à 2° près parallèle à la rangée $[\bar{1} 0 2]$ (fig. 3). Cette direction est, nous l'avons vu, voisine de la direction d'allongement des molécules dans le réseau cristallin. La dispersion des axes est très faible.

Un des axes optiques fait un angle de 6° avec la normale à la face (0 0 1), ce qui correspond à un angle de $24^{\circ}30'$ avec la direction de n_g . Cet axe se voit aisément au microscope polarisant quand on observe en lumière convergente un petit cristal. Les lignes isochromatiques qui l'entourent sont des cercles à peine déformés car le deuxième axe optique est tout à fait hors du champ.

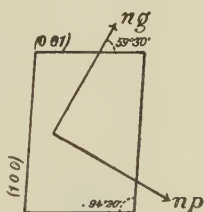


FIG. 3.

A l'aide de la lame taillée perpendiculairement à n_g , l'angle $2E$ des axes optiques dans l'air a été mesuré à l'aide d'un appareil de Duffet. Pour la raie D du sodium cet angle vaut 83° ce qui correspond à un angle $2V$ égal à $49^{\circ}30'$ (en prenant $n_m = 1,584$). Ce résultat est en bon accord avec l'angle que l'on peut calculer avec les valeurs des indices correspondants.

L'azoxyphénétol donne donc des cristaux biaxes positifs.

Valeurs des indices pour diverses longueurs d'ondes.

Les angles des prismes, qui ont servi à la détermination de n_p , n_m et n_g , ont respectivement pour valeur $35^\circ 48'$, $19^\circ 24'$, $24^\circ 27'$. Ces prismes sont placés sur la plateforme d'un goniomètre à axe vertical dont la fente est éclairée par la lumière sortant d'un monochromateur. La longueur d'onde $0 \mu 650$ est obtenue en éclairant la fente du monochromateur avec une lampe à incandescence de 500 watts et en découpant dans le spectre une bande d'environ $50 \text{ \AA}$. Les autres longueurs d'onde correspondent aux diverses raies d'une lampe à mercure puissante.

La méthode du maximum de déviation a été utilisée, les images obtenues par réfraction ne sont pas parfaites car les cristaux présentent quelques défauts dans leur masse ; aussi les valeurs des indices données dans le tableau ci-dessous sont-elles connues avec une erreur absolue qui peut atteindre 2 à 3 unités de la troisième décimale.

λ	$0 \mu 650$	$0 \mu 589$	$0 \mu 546$	$0 \mu 492$	$0 \mu 436$
n_p	1,510	1,517	1,521	1,529	1,542
n_m	1,575	1,584	1,587	1,599	1,617
n_g	2,036	2,093	2,139	2,254	"

Absorption et dichroïsme des cristaux.

L'indice n_g n'a pu être mesuré pour la longueur d'onde $0 \mu 436$ car les vibrations parallèles au grand axe de l'ellipsoïde sont très fortement absorbées. Ces cristaux sont très

dichroïques : une lame parallèle au plan de symétrie, éclairée avec de la lumière polarisée vibrant suivant la direction de l'axe n_g , paraît colorée en jaune, alors que si la lumière vibre suivant la direction de n_p elle paraît blanche, légèrement teintée de vert.

Le dichroïsme est lié à la différence de l'absorption de la lumière suivant la direction de la vibration rectiligne que l'onde, qui traverse le cristal, transporte.

A l'aide du dispositif décrit plus loin (Chapitre V) une étude de l'absorption a été faite. Cette étude est très incomplète, car les mesures faites avec diverses lames taillées dans des cristaux différents sont difficilement comparables ; pour faire une telle étude il faudrait pouvoir tailler des lames sans défaut dans diverses directions d'un même cristal. Ceux que j'ai obtenus sont trop petits pour opérer ainsi. Aussi seules les mesures faites sur une même lame pour deux directions de vibration de la lumière incidente sont comparables. Un spectrographe Féry a permis de voir que l'on avait affaire pour toutes les directions de vibrations à une absorption continue qui s'étend depuis le début du spectre visible jusque vers 2800 Å° limite à partir de laquelle le nicol collé avec du glucose devenait à son tour absorbant.

Avec un spectrographe Hilger, à optique de verre, le début de l'absorption a été déterminé. La lumière, tombant normalement sur une lame taillée parallèlement au plan (010) d'épaisseur 1 mm. 4 le temps de pose étant de 5 minutes impressionne la plaque photographique jusqu'à la longueur d'onde $0\mu.445$ si elle vibre parallèlement à l'axe n_g et jusqu'à $0\mu.429$ si elle vibre parallèlement à n_p . Avec une lame de clivage de 0 mm. 5 d'épaisseur et un temps de pose de 5 minutes, la lumière vibrant parallèlement à l'axe n_m impressionne la plaque jusqu'à la longueur d'onde $0\mu.424$.

Ces mesures, malgré leur imprécision, mettent bien en évidence les différences d'absorption suivant que la vibration lumineuse est parallèle à l'axe n_g ou perpendiculaire et expliquent le dichroïsme.

II. — *Para-azoxyanisol*.

Position de l'ellipsoïde des indices.

C'est le petit axe de l'ellipsoïde qui se trouve dirigé suivant l'axe binaire et non l'axe moyen comme cela a lieu avec le para azoxyphénétol. La direction du grand axe est dans le plan de symétrie, et fait un angle de 41° avec le plan (100) (fig. 4), elle est parallèle à la rangée $[\bar{1}01]$. Nous retrouvons ici le fait déjà signalé au sujet de l'azoxyphénétol, la direction de l'axe n_g est parallèle à celle de l'allongement des molécules déterminée au moyen des rayons X.

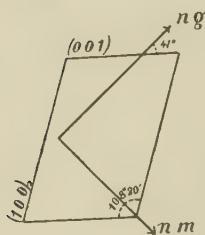


FIG. 4.

L'angle des axes optiques $2V$ est de 14° seulement et la bissectrice de cet angle étant dirigée suivant l'axe n_g les cristaux sont optiquement des biaxes positifs.

Valeurs des indices pour diverses longueurs d'ondes.

Les angles des prismes qui ont servis à la détermination de n_p , n_m et n_g ont respectivement pour valeurs : $39^\circ 42'$, $21^\circ 49'$ et $18^\circ 56'$.

Il n'a pas été possible de faire des mesures avec la longueur d'onde $0\mu 436$ pour aucun des trois indices, ni pour n_g avec la longueur d'onde $0\mu 492$ les cristaux étant trop absorbants.

λ	0 μ 650	0 μ 589	0 μ 546	0 μ 492
n_p	1,559	1,565	1,570	1,580
n_m	1,568	1,573	1,580	1,589
n_g	2,148	2,212	2,275	»

Absorption et dichroïsme.

Ces cristaux sont également fortement dichroïques.

Comme pour l'azoxyphénétol et avec les mêmes réserves, on peut donner les résultats suivants pour caractériser l'absorption de la lumière suivant trois directions de vibration.

La lumière après avoir traversée une lame parallèle au plan (010) d'épaisseur 1mm. 2 impressionne la plaque photographique, le temps de pose étant de 1 minute, à partir de la longueur d'onde 0 μ 432 si elle vibre parallèlement à l'axe moyen, à partir de 0 μ 442 si elle vibre parallèlement au grand axe de l'ellipsoïde.

Avec une lame de 1mm. 8 taillée parallèlement au plan (001) on trouve pour limite 0 μ 441 si la vibration de la lumière qui la traverse est dirigée suivant le petit axe et 0 μ 457 pour la vibration perpendiculaire.

CHAPITRE II

MÉTHODE UTILISÉE POUR LA MESURE DES INDICES DES LIQUIDES

Propriétés des lames minces de liquides anisotropes orientés.

M. Ch. Mauguin (19) a le premier réalisé des expériences simples qui ont jeté une grande clarté sur les singulières propriétés optiques des liquides nématiques : à condition de nettoyer convenablement les lames porte objet et couvre objet qui limitent une préparation, on peut réaliser des lames de para-azoxyphénétol fondu, constituées par un pavage de petites plages ayant une étendue moyenne de l'ordre du millimètre, rétablissant la lumière quand on les observe entre nicols croisés et s'éteignant chacune à leur tour pour quatre positions à 90° les unes des autres. Observées au microscope polarisant avec le montage dit de lumière convergente, elles montrent en général, en lumière monochromatique, tous les phénomènes caractérisant une lame taillée dans un cristal uniaxe parallèlement à l'axe. L'indice le plus élevé correspond à la vibration extraordinaire dirigée suivant l'axe optique.

Ces phénomènes s'observent dans un domaine de température qui, pour l'azoxyphénétol, s'étend de 135° , température de fusion, à 165° , température à laquelle le liquide devient brusquement isotrope.

Si après avoir porté la préparation à une température supérieure à 165° on la laisse refroidir, au-dessous de cette température les plages biréfringentes réapparaissent avec les mêmes contours et les mêmes orientations que précédemment.

Ces propriétés ont été ainsi interprétées : s'appuyant sur les formules de constitution admises par les chimistes, on attribue aux molécules d'azoxyphénétol une forme très allongée suivant une direction dite axe de la molécule ; ces molécules très longues exercent les unes sur les autres des couples qui tendent à orienter leurs axes parallèlement entre eux. Les plages liquides biréfringentes observées au microscope polarisant auraient alors la structure suivante : dans l'étendue d'une même plage les axes des molécules ont une direction unique (parallèle aux surfaces de verre qui limitent la lame) ; leurs centres de gravité peuvent se déplacer librement et elles peuvent tourner autour de leurs axes ; la seule limite imposée à leur mouvement étant de conserver l'orientation des axes.

Ces déplacements faciles des molécules suffisent à assurer la fluidité du milieu. Celui-ci n'en est pas moins fortement anisotrope, présentant seulement une symétrie statistique de révolution autour de la direction commune des molécules. Il a les mêmes propriétés optiques qu'un cristal uniaxe dont l'axe serait suivant cette direction.

La réapparition par refroidissement des mêmes plages après que cette structure a été détruite par passage à la phase isotrope, impose l'idée qu'il y a, adhérente aux parois, une couche très mince de molécules, si fortement maintenues dans leur position que l'agitation thermique ne peut les en détacher. C'est cette couche qui, lors du refroidissement, redonnerait à toute la masse la même orientation que précédemment.

Ces idées sont maintenant confirmées par l'étude qui a été faite des solides au moyen des rayons X. Ceux-ci ont montré d'une part que les molécules de para-azoxyphénétol avaient une longueur de l'ordre de 20 Å alors que dans les directions perpendiculaires à celle-là les dimensions sont inférieures à 8 Å, et d'autre part que les molécules, dans le cristal, ont leur allongement suivant la direction de la vibration la plus lente; ces propriétés se conservent dans le liquide nématique.

L'azoxyanisol donne des phénomènes analogues entre 115° et 134°, mais avec des lames de verre très propres on obtient le plus souvent des plages normales à l'axe optique. Dans ce dernier cas les molécules d'azoxyanisol se placent perpendiculairement au verre et la préparation paraît isotrope quand on l'observe entre nicols croisés; si on la regarde, en lumière convergente, on voit apparaître la figure caractérisant un cristal uniaxe taillé perpendiculairement à l'axe.

Une structure différente peut être produite de la façon suivante : Ayant obtenu une préparation de liquide anisotrope parallèle à l'axe optique, on fait tourner la lame couvre objet d'un angle α ; on constate que la préparation ne s'éteint plus, mais qu'on peut l'éteindre en tournant le nicol analyseur du même angle α . Cela peut se comprendre ainsi : Les molécules au contact du verre à la partie inférieure et à la partie supérieure de la préparation conservent leur position initiale par rapport aux parois, la couche qui est au contact du couvre objet a donc tourné avec lui de l'angle α . Les molécules qui se trouvent entre les deux lames commencent par se disposer au voisinage du porte objet parallèlement aux molécules collées contre celui-ci, les molécules suivantes s'écartent peu à peu de cette direction, de telle sorte que celles qui se trouvent au voisinage

du couvre objet sont orientées parallèlement aux molécules collées contre ce dernier. Elles constituent un édifice hélicoïdal et M. Mauguin (19) a montré qu'avec un tel arrangement une lame de cristal liquide était susceptible de transmettre deux vibrations rectilignes rectangulaires en faisant tourner leur plan de vibration de l'angle α .

Voici maintenant un nouveau moyen, susceptible de rendre de grands services, trouvé au cours de ce travail, permettant d'obtenir des préparations d'orientation uniforme dans toute leur étendue : le couvre objet et le porte objet, entre lesquels le corps sera fondu, ne sont pas nettoyés spécialement, ils sont rapidement lavés avec de l'éther (oxyde d'éthyle), puis frottés sur du papier (papier filtre de préférence) dans une direction bien déterminée. Les faces frottées ayant été mises en regard et les directions de frottement coïncidant, on fond l'azoxyphénétol ; il s'oriente uniformément, l'allongement des molécules étant dirigé suivant la direction du frottement. Ce moyen donne également de très bons résultats avec l'azoxyanisole.

Cet effet est à rapprocher de l'orientation par les cristaux des liquides nématiques ; l'orientation de mes préparations est cependant moins parfaite que celle que l'on observe dans un clivage de mica. Il est difficile de préciser quelle est l'action du frottement, il paraît vraisemblable de supposer qu'il a pour effet d'orienter une très mince couche de matières étrangères à la surface du verre, ou même de modifier cette surface. J'ai aussi obtenu de très belles orientations en flambant longuement les surfaces de verre, ce qui détruit toutes les manières organiques qui s'y trouvent toujours, et en les frottant ensuite avec du coton hydrophile parfaitement propre. L'orientation ne peut alors s'expliquer que par une modification superficielle du verre ou par le dépôt d'une très mince pellicule orientée de cellulose.

Je n'ai trouvé ce moyen d'avoir des préparations d'orientation uniforme qu'après avoir terminé la mesure des indices par la méthode que je vais rapporter ici. Il m'a permis de réaliser les expériences qui seront décrites dans les trois derniers chapitres de ce travail.

Difficultés rencontrées dans la mesure des indices.

Quelques mesures de biréfringence de ces liquides ont été faites, elles montrent que la quantité $n_e - n_o$ décroît beaucoup quand la température s'élève. Il serait particulièrement intéressant de connaître aussi les valeurs des indices n_e et n_o en fonction de la température et de la longueur d'onde. Cependant, bien que l'azoxyphénétol et l'azoxyanisol soient parmi les liquides nématiques les plus étudiés, aucune mesure d'indice n'avait été faite jusqu'à ces dernières années.

Quelques auteurs (20) (21) ont fait des mesures pour l'éthoxybenzal-amino α méthylcinnamate d'éthyle et l'éthoxybenzal-amino α éthyl cinnamate d'éthyle qui donnent par surfusion une phase smectique et par fusion une phase nématique, possédant à un haut degré la propriété de donner des plages normales à l'axe optique ; l'orientation est alors uniforme dans toute l'étendue de la préparation ce qui permet, en fondant ces corps sur un prisme de blende, de mesurer leurs indices par la méthode de réflexion totale.

Cette méthode n'est pas utilisable quand les molécules se placent parallèlement au support, car il n'y a aucune raison pour que dans toute l'étendue de la préparation l'orientation soit uniforme, et, en effet, on a un grand nombre de petites plages qui donnent à ces lames l'aspect d'une préparation pétrographique. Il faudrait isoler l'une

d'elles à l'aide d'un diaphragme, mais alors il n'y a plus assez de lumière. Une deuxième difficulté vient de la grande valeur de l'indice extraordinaire voisin de 2 pour la lumière bleue, il n'est plus possible de trouver de verres d'indice suffisamment grand. Fréedericksz et Zwetkoff (15) ont réussi à utiliser la méthode de réflexion totale en favorisant une orientation grâce à l'action du champ magnétique fourni par un électro-aimant. Les mesures sont très délicates car les limites de séparation sont peu nettes et l'appareil peu lumineux ; aussi ils n'ont donné les valeurs de n_e et de n_o que pour la raie verte de l'arc au mercure. Leurs résultats sont en bon accord avec ceux que j'avais obtenus à la même époque en utilisant une méthode différente.

Conditions à réaliser.

Il fallait trouver pour mesurer facilement les indices de ces corps une méthode remplissant les conditions suivantes :

1° — Elle n'utilise que la propriété des molécules d'être parallèles à la surface du verre, leur direction pouvant varier d'un point à un autre.

2° — Elle doit permettre la mesure d'indices très élevés, même dans le cas où par suite de l'absorption, on ne dispose que de peu de lumière.

3° — La préparation doit être portée à une température assez élevée dans de bonnes conditions de stabilité et d'uniformité de la température ; le four dans lequel elle se trouve doit cependant avoir de petites dimensions pour pouvoir en approcher suffisamment les appareils nécessaires aux mesures.

4° — La matière utilisée étant assez rare une méthode ne mettant en jeu que de faibles quantités est préférable.

**Principe de la méthode de mesure des indices
au moyen des anneaux de Newton.**

Une méthode, utilisant le phénomène d'interférence des anneaux de Newton par réflexion, remplit ces conditions. Le liquide se trouve entre une lentille plan convexe et un plan de verre (fig. 5) ; la lumière naturelle

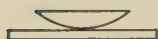


FIG. 5.

tombe sur la surface de séparation du liquide et de la lentille, une partie de l'onde incidente est réfléchiée, l'autre continue son chemin en se décomposant en deux ondes, transportant chacune une vibration rectiligne et se propageant avec des vitesses $\frac{1}{n_e}$ et $\frac{1}{n_o}$, ces deux ondes se réfléchissent à leur tour partiellement sur le plan de verre, retraversent le liquide et vont interférer avec le faisceau réfléchi en premier lieu donnant deux systèmes d'anneaux, correspondant aux deux indices n_e et n_o . La mesure du rayon des anneaux doit permettre de calculer la valeur des indices si grande soit-elle. Comme la direction de vibration n'intervient pas il n'y a aucun inconvénient à avoir une préparation formée de petits domaines dans lesquels les directions des vibrations extraordinaires et ordinaires varient de l'un à l'autre. Les arrangements hélicoïdaux ne doivent pas non plus perturber les anneaux, car la lumière traversant une fois de haut en bas et une fois de bas en haut, les deux rotations des vibrations rectilignes qu'une telle structure peut transmettre sont égales et de sens contraire.

L'expérience a très bien confirmé ces déductions sauf sur un point : avec une lentille et un plan de verre d'indice voisin de 1,5 on n'obtient qu'un et non deux systèmes d'anneaux de Newton. La raison en est simple, le pouvoir réflecteur de la surface séparant le verre du liquide dépend

de la différence des indices des deux milieux ; comme l'indice n_0 est voisin de celui du verre, le pouvoir réflecteur correspondant est faible, et les anneaux relatifs à cet indice n'apparaissent pas. L'indice n_e étant au contraire beaucoup plus grand que celui du verre les anneaux correspondants sont très nets.

Cette interprétation a été confirmée par l'expérience suivante : Avec un appareil à projections cathodiques, une couche de platine semi-transparente a été déposée sur la face courbe de la lentille et sur le plan de verre ; dans ces conditions le pouvoir réflecteur de cette couche intervient seul pour la formation des anneaux, l'indice n_0 n'est pas défavorisé ; on observe en effet la superposition des deux systèmes d'anneaux, plus fins que les précédents, qui donnent lieu aux phénomènes de battements habituels.

Avec des surfaces non semi-platinées, on observe un système comprenant une cinquantaine d'anneaux circulaires très réguliers ; au delà trop serrés et noyés dans la lumière diffusée par le liquide, ils ne sont plus visibles (Planche I).

La régularité de ces anneaux prouve que dans ces conditions les molécules s'orientent parallèlement aux surfaces de verre d'une façon presque parfaite, au moins tant que l'épaisseur du liquide ne dépasse pas $15\ \mu$, et que le non parallélisme des diverses plages ne les perturbent pas. Ces plages se voient cependant parce que la lumière éclairante est polarisée partiellement, il en résulte que suivant leur orientation elles apparaissent plus ou moins éclairées, le contraste est encore plus grand si on interpose un nicol entre la préparation et l'observateur.

En faisant tourner la lentille sur le plan qui la supporte on réalise des arrangements hélicoïdaux sans apporter aucune perturbation au système d'anneaux.

Cette méthode remplit donc les deux premières conditions que je m'étais imposé ; on verra, en étudiant sa mise en œuvre comment les deux autres ont été aussi réalisées.

Préparations.

Pour avoir une préparation peu encombrante et ne nécessitant que des quantités très faibles de matière, la lentille plan convexe est de petites dimensions avec un rayon de courbure de 2 cm. seulement. Elle est posée sur un plan de verre de 2 cm. de côté dont la face supérieure est optiquement plane. Au centre de cette face 7 traits très fins distants de 0 mm. 5 ont été gravés, ils serviront d'étalon de longueur pour comparer les diverses expériences entre elles.

Les lames sont nettoyées très soigneusement avec de l'éther pur et essuyées avec du papier ; cette dernière opération favorise beaucoup l'orientation des molécules parallèlement au verre.

La quantité de matière à utiliser est très faible, moins d'un décigramme, car la partie utile a moins d'un millimètre de rayon, le centre de la préparation se trouvant au point de contact de la lentille avec le plan de verre.

Four et repérage des températures.

Le système précédent est placé dans un petit four formé d'une boîte ronde en cuivre, très plate de 6 cm. de diamètre sur 2 cm. de hauteur. Une résistance électrique, placée dans le fond de la boîte et sur le couvercle, réalise un chauffage très uniforme. Un trou de 0 cm. 5 percé au centre du couvercle laisse entrer et sortir la lumière. Les parois intérieures du four sont soigneusement noircies

pour éviter les réflexions parasites. Trois vis calantes permettent de régler l'orientation du four.

Pour mesurer la température, on ne peut songer à placer, dans le liquide même, un appareil qui détruirait l'arrangement des molécules. Après avoir fait de nombreux essais avec des couples thermoélectriques, les résultats les meilleurs ont été donnés par un thermomètre à mercure dont le réservoir est placé dans le four à côté de la préparation, la colonne étant presque toute entière à l'extérieur. Dans ces conditions, la température indiquée n'est pas celle de la préparation, la présence du trou provoque un léger gradient de température de la périphérie vers le centre du four, et surtout, la colonne de mercure étant presque tout entière à la température ordinaire, il faut faire une correction de colonne émergente. Une échelle de correction a été établie en repérant les points de fusion et de transformation du liquide nématique en liquide isotrope de l'azoxyphénétol et de l'azoxyanisol. La correction à faire est de $0^{\circ} 5$ vers 115° , 1° à 135° et 2° à 165° .

Le four est alimenté par l'intermédiaire d'un auto-transformateur par le courant du secteur, il consomme à peine 50 watts. Il permet d'atteindre aisément 200° et de maintenir une température déterminée à $1/10$ de degré près à condition de surveiller fréquemment l'ampèremètre, pour compenser les variations de la tension du secteur par des variations correspondantes de la résistance de réglage.

Montage optique.

Les anneaux, étant donnée la forte courbure de la lentille, ont un diamètre qui atteint au maximum 1 mm. 5. Ils ne sont pas visibles à l'œil nu, aussi sont-ils grossis à l'aide d'un microscope, surmonté d'une chambre photographique

qui permet de fixer leur image sur une plaque photographique.

Sources de lumière. — La lumière ayant à effectuer un trajet compliqué avant d'arriver à la plaque, il a fallu éclairer la fente du monochromateur avec des sources aussi intenses que possible.

Une lampe à mercure consommant 4 ampères sous 80 volts a fourni la lumière de longueurs d'onde $0\ \mu$, 546 et $0\ \mu$, 436.

Il a été beaucoup plus difficile de trouver une source de lumière donnant un rayonnement rouge ou bleu suffisamment intense. Après avoir essayé divers types de lampes sans succès, la lumière solaire a été utilisée ; à l'aide d'un héliostat, envoyant un faisceau de rayons sur un objectif, une image fixe du soleil est formée sur la fente du monochromateur, celle-ci ainsi que la fente de sortie sont réglées de façon à ne laisser passer qu'une bande de 40 Å de large. Les photographies correspondant aux longueurs d'onde $0\ \mu$, 650 et $0\ \mu$, 485, ont été ainsi obtenues aussi rapidement qu'avec la lumière de l'arc au mercure.

Bien qu'il donne de très bons résultats, le soleil constitue une source de lumière assez pénible à utiliser, car, d'une part, le réglage de l'héliostat est délicat, et, d'autre part, le soleil se cache trop souvent derrière un nuage au moment précis où tout est prêt pour prendre une photographie.

Le monochromateur est un appareil de Pellat il est assez peu dispersif mais très lumineux.

Microscope. — On a utilisé un microscope métallographique Reichert. La lumière provenant du monochromateur (fig. 6) tombe sur le prisme à réflexion totale P qui, à travers l'objectif O, éclaire la préparation M. La lumière réfléchie est reprise par l'objectif, une partie traverse la glace sans teint G et forme sur la plaque photographique

A une image agrandie de la préparation. L'autre partie du faisceau lumineux est renvoyée par la glace G dans un oculaire latéral, qui permet de mettre au point le microscope sur le phénomène à photographier. L'oculaire est

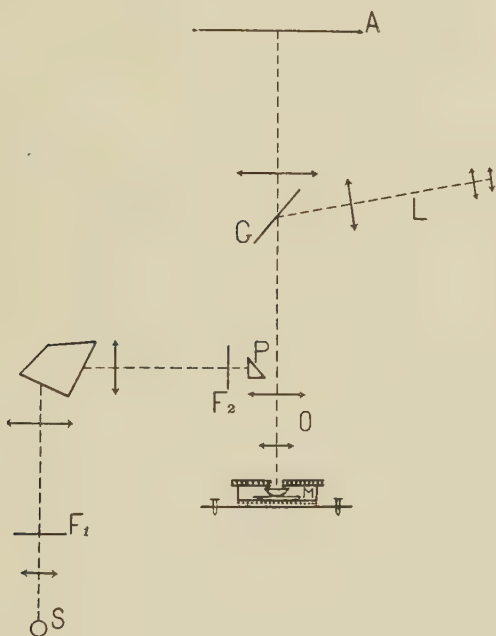


FIG. 6. — Montage optique.

réglé de telle sorte que, lorsqu'on met au point sur un objet, l'image de cet objet se trouve également au point sur la plaque photographique.

Réglages. — Le faisceau qui sort du monochromateur est peu ouvert, aussi, pour réaliser un bon éclairage de la préparation, il faut faire un réglage très soigné.

Le microscope est porté par un support à crémaillère à

trois vis calantes. On agit sur celles-ci, jusqu'à amener la platine du microscope à être exactement horizontale, ce qu'on constate avec un niveau à bulle d'air. Dans ces conditions l'axe du microscope est vertical. Le four placé sur la platine est à son tour réglé à l'aide du niveau de telle sorte que le plan de verre sur lequel sera posé la lentille soit aussi horizontal.

Il reste à faire pénétrer le faisceau lumineux, qui part horizontalement du monochromateur, dans l'appareil. Pour cela le microscope est amené à la hauteur voulue et placé de façon que la face hypoténuse du prisme P soit perpendiculaire au plan défini par les axes du monochromateur et du microscope. Si cette face ne fait pas l'angle voulu avec l'axe du monochromateur pour réaliser un éclaircissement uniforme du champ, on peut la faire tourner autour d'un axe horizontal pour l'orienter convenablement. Dans les conditions d'utilisation l'image donnée par l'objectif de la lentille collimatrice du monochromateur se forme dans le plan objet du microscope, ses dimensions sont légèrement supérieures à celles du champ de l'appareil et l'éclaircissement de la plaque photographique est tout à fait uniforme. Lorsque la lentille est placée sur le plan de verre, la marche des faisceaux est légèrement modifiée, l'éclaircissement sur les bords est moins bon ; cela n'est pas gênant, car les anneaux n'occupent que la partie centrale du champ.

Mesure du diamètre des anneaux.

La présence du four a imposé un objectif de distance frontale égale à 1 cm,5, le grandissement est dans ces conditions de 38,5.

En utilisant les plaques Agfa isopanchromatiques, pour la lumière rouge, et isochromatiques pour les autres couleurs,

les temps de poses sont de 5 minutes au maximum ; il est facile d'avoir une température très stable pendant cette durée.

Le diamètre des anneaux est mesuré à l'aide d'une machine à mesurer les spectres, munie d'un viseur de faible grossissement ; la pointée du milieu d'un anneau se fait avec une précision de $1/100$ de mm.

En comparant les résultats des mesures de plusieurs plaques sur lesquelles avaient été photographiés, avec ce dispositif, les anneaux d'une lame d'air pour la même longueur d'onde, il est apparu des variations dues à ce que la profondeur du champ étant assez grande, le grandissement du microscope peut varier chaque fois que l'on touche à la mise au point. C'est pour pallier à cet inconvénient que des traits fins équidistants ont été gravés sur la lame plane supportant la lentille. Ils sont au point en même temps que les anneaux et sont photographiés avec eux. On a ainsi sur chaque plaque un étalon de longueur qui permet de ramener tous les résultats à ce qu'ils seraient si le grandissement était invariable.

Calcul de l'indice.

La formule de Newton relie la valeur de l'indice au rayon de l'anneau de rang k par la relation :

$$n r_k^2 = (k\lambda + x\lambda) R$$

λ et R étant respectivement la longueur d'onde et le rayon de courbure de la lentille utilisée, x est l'ordre d'interférence, diminué de $\frac{\lambda}{2}$, au centre de la lentille qui, dans le cas où elle est en contact avec le plan, est égal à 0 ; x n'est pas exactement égal à cette valeur car le contact n'est pas par-

fait, tantôt il se produit une légère déformation des surfaces en ce point, tantôt une très mince couche de liquide s'infiltré entre elles. Pour éliminer cette cause d'erreur ainsi que toutes celles qui proviennent des imperfections de l'optique du microscope, le calcul de l'indice a été fait en comparant les diamètres des anneaux donnés par le cristal liquide à ceux des anneaux donnés par l'air, le montage étant exactement le même, à la nature du fluide interposé entre la lentille et le plan près.

Soit r_k le rayon du $k^{\text{ième}}$ anneaux relatif au liquide et $r_{k+\alpha}$ celui du $(k + \alpha)^{\text{ième}}$. On a les deux relations :

$$n \frac{r_k^2}{R} = k\lambda + x\lambda$$

$$n \frac{r_{k+\alpha}^2}{R} = (k + \alpha)\lambda + x\lambda$$

d'où par différence :

$$n \frac{r_{k+\alpha}^2 - r_k^2}{R} = \alpha\lambda \quad (1)$$

Nous allons rechercher parmi les rayons des anneaux donnés par l'air, avec la même longueur d'onde, ceux qui sont voisins des précédents ; en général le rayon r_k est compris entre les rayons r_k' et $r_{k'+1}$ des anneaux donnés par l'air. Par interpolation l'ordre d'interférence peut être calculé pour un point situé exactement à la distance r_k du centre, soit p cet ordre, on fait le même calcul pour l'anneau $r_{k+\alpha}$ soit $p + \alpha'$ l'ordre d'interférence correspondant (p et α' seront en général des nombres fractionnaires) ; on a encore la relation :

$$1. \quad \frac{r_{p+\alpha'}^2 - r_p^2}{R} = \alpha'\lambda \quad (2)$$

d'où en divisant l'égalité (1) membre à membre par l'égalité (2) et en tenant compte de ce que $r_k = r_p$ et $r_{k+\alpha} = r_p + \alpha'$

$$n = \frac{\alpha}{\alpha'}$$

Précision des mesures.

Le diamètre de chaque anneau est déterminé par deux pointés donc avec une erreur absolue de $2/100$ de mm ; r_k est connu à $1/100$ de mm près, cela entraîne pour p une erreur de 0,02 et de $2 \times 0,02$ pour α' . Comme α' est de l'ordre de 15 la précision relative avec laquelle est connu n est de $1/400$.

Sur chaque plaque il y a 40 à 50 anneaux, on peut donc calculer plusieurs fois n à partir de différents anneaux et prendre la moyenne des nombres ainsi obtenus.

Les indices sont donnés avec trois décimales, l'erreur sur la troisième décimale pouvant atteindre 2 à 3 unités.

Lorsqu'on utilise les lames semi-platinées on obtient, au lieu d'un, deux systèmes d'anneaux superposés ; tantôt les anneaux coïncident et ils sont très nets, tantôt ils sont au contraire en opposition de phase et il devient difficile de les dénombrer. L'indice ordinaire a pu cependant être ainsi mesuré en se servant de la valeur déjà connue de l'indice extraordinaire pour débrouiller les photographies.

L'indice des liquides isotropes a été également mesuré en se servant des lames semi-platinées ; un seul système d'anneaux très fins et très réguliers est obtenu, il permet de faire les mesures avec une précision de $1/1000$. Cette précision pourrait être dépassée en perfectionnant un peu l'appareillage et cette méthode rendra de grands services pour étudier en fonction de la température les indices d'un liquide dont on ne possède que de petites quantités.

Elle a aussi le gros avantage de permettre des mesures alors que l'absorption est déjà considérable car l'épaisseur du liquide traversée est très faible de l'ordre de 20 μ au maximum.

CHAPITRE III

RÉSULTATS DES MESURES

I. — PARA-AZOXYPHÉNÉTOLE

Le para-azoxyphénétol étudié provient de la maison Kahlbaum et date de 1910. Il s'est très bien conservé et est d'une grande pureté. Il fond à 133° et passe à l'état de liquide isotrope à 165° . Tous les résultats donnés ici ont été obtenus avec lui.

Par la suite, cette provision ayant été épuisée, la même maison a fourni un para-azoxyphénétol beaucoup moins pur, coloré légèrement en rouge par de l'azophénétol. Il a été purifié en utilisant la méthode de R. Schenck (3) qui consiste à dissoudre à chaud dans l'acide acétique l'azoxyphénétol, puis à le précipiter par l'acide chlorhydrique ; l'opération est recommencée jusqu'à ce que le liquide résiduel ne soit plus rouge. La poudre très fine ainsi obtenue est dissoute dans l'alcool qui, par refroidissement et évaporation, laisse déposer des cristaux plus gros et élimine une partie des brins de cellulose provenant des filtres qui empêchent la formation de belles préparations de cristal liquide ; malgré cela le para-azoxyphénétol obtenu n'est pas aussi pur que le premier.

Comme les températures des deux points de fusion sont

très sensibles à des traces d'impuretés, la difficulté d'avoir un corps pur, explique que les températures données par divers auteurs varient de l'un à l'autre de plus de 1° .

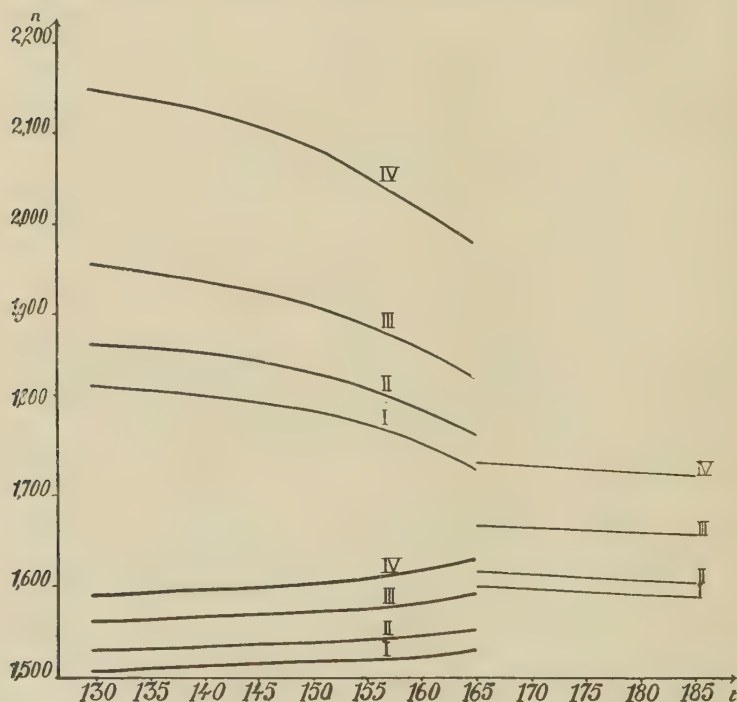


FIG. 7. — Courbes représentant les variations des indices en fonction de la température pour diverses longueurs d'onde : I $\lambda = 0, \mu 650$, II $\lambda = 0, \mu 546$, III $\lambda = 0, \mu 485$, IV $\lambda = 0, \mu 436$.

Valeurs des indices.

Chaque détermination d'indice est le résultat de plusieurs expériences ; comme chaque mesure a une durée assez longue, (il faut compter une journée de travail par plaque photographique) elles n'ont été répétées en assez grand

nombre que pour la longueur d'onde $0\mu.546$, les nombres donnés pour la raie verte du mercure ont donc été déterminés avec plus de précision que les autres.

Les nombres du tableau ci-joint correspondent à des points situés sur les courbes qui passent au mieux par tous les points expérimentaux.

Le liquide restant aisément en surfusion des mesures ont pu être faites jusqu'à 130° .

(Voir tableau page 43).

Les courbes représentant ces résultats sont celles de la figure 7.

Relations entre les indices du liquide anisotrope et l'indice moyen.

Les nombres trouvés pour les indices du liquide isotrope, pour diverses températures, satisfont très bien à la relation de Lorentz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = C^{\text{te}}$$

En utilisant les nombres donnés par Schenck (3) pour la densité on trouve pour la raie verte du mercure :

$$\begin{array}{llll} t = 167^{\circ} & n = 1,615 & d = 1,060_6 & c = 0,329_0 \\ t = 185^{\circ} & n = 1,603 & d = 1,044_0 & c = 0,329_1 \end{array}$$

Ces deux valeurs de la constante concordent d'une façon remarquable.

Admettant alors la relation :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} = 0,329$$

il est possible de calculer, pour toutes les valeurs de la température, connaissant la densité, un indice n qui serait

l'indice du liquide s'il était isotrope à la température considérée. D'autre part, les cristallographes définissent l'indice moyen d'un corps anisotrope uniaxe par la relation :

$$\bar{n} = \frac{n_e + 2 n_o}{3}$$

On peut construire le tableau suivant pour le domaine de température qui s'étend de 135° à 165° :

$$\lambda = 0 \mu 546.$$

t	135	140	145	150	155	164
d	1,101	1,097	1,092	1,089	1,079	1,073
n	1,644	1,641	1,636	1,632	1,628	1,623
$\bar{n}$	1,641	1,640	1,636	1,634	1,632	1,622

Les valeurs de n calculées et les valeurs de $\bar{n}$ mesurées concordent aux erreurs d'expériences près. Pour toutes les longueurs d'ondes le même accord se manifeste.

On peut donc définir dans tout le domaine d'existence du liquide nématique un indice moyen n qui satisfait aux deux relations :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} = 0,329$$

$$n = \frac{n_e + 2 n_o}{3}$$

La deuxième relation peut encore s'écrire :

$$n_e - n = 2 (n - n_o)$$

Tableau donnant les valeurs des indices en fonction de la température
pour diverses longueurs d'onde.

	$\frac{\lambda}{t}$	0 μ 650		0 μ 546		0 μ 485		0 μ 436	
		ne	no	ne	no	ne	no	ne	no
liquide anisotrope	130°	1,820	1,507	1,865	1,530	1,954	1,563	2,145	1,590
	135	1,815	1,508	1,862	1,531	1,946	1,564	2,135	1,592
	140	1,807	1,510	1,856	1,532	1,936	1,566	2,123	1,594
	145	1,800	1,512	1,846	1,534	1,923	1,568	2,106	1,598
	150	1,790	1,514	1,834	1,536	1,908	1,572	2,086	1,603
	155	1,777	1,516	1,816	1,540	1,886	1,576	2,050	1,610
	160	1,753	1,520	1,792	1,544	1,860	1,582	2,010	1,618
	164	1,732	1,525	1,772	1,548	1,837	1,589	1,984	1,626
	167	1,598		1,615		1,667		1,733	
	185	1,588		1,603		1,656		1,720	
liquide isotrope									

Quelle que soit la valeur de la température, l'écart de l'indice extraordinaire à l'indice moyen est double de l'écart de l'indice moyen à l'indice ordinaire. Cette relation se

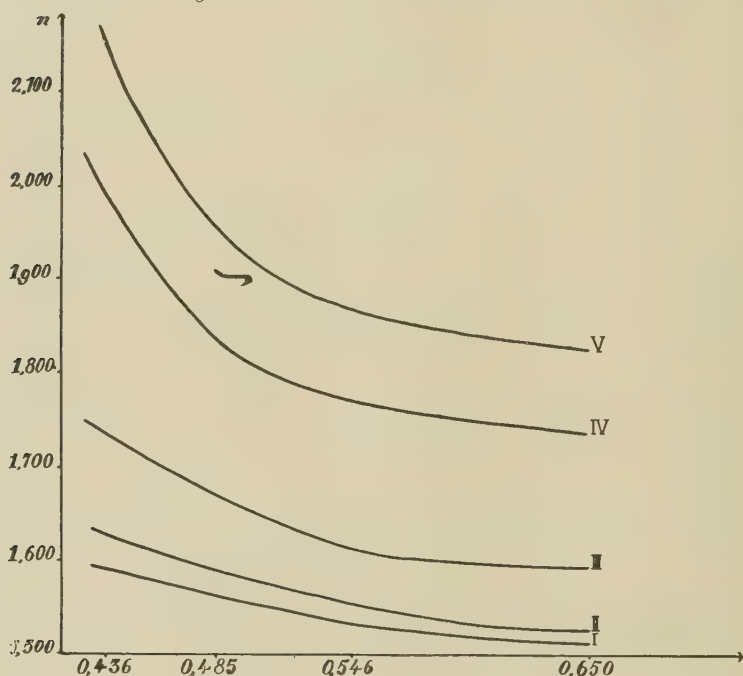


FIG. 8. — Courbes de dispersion des indices.

$n_o t = 135^\circ$, II $n_o t = 164^\circ$, III $n t = 167^\circ$, IV $n_o t = 164^\circ$, V $n_o t = 135^\circ$.

retrouve dans l'étude des biréfringences électriques ou magnétiques des liquides.

Dispersion.

Les résultats précédents permettent de construire les courbes de dispersion pour chacun des indices à une température donnée. La figure 8 représente quelques-unes de

ces courbes. La dispersion de l'indice extraordinaire est considérable alors que celles de l'indice ordinaire et de l'indice du liquide isotrope sont normales. Ce fait est en liaison avec le dichroïsme intense du liquide anisotrope orienté : éclairé avec de la lumière blanche vibrant parallèlement à n_e , une lame mince paraît jaune alors que si elle vibre suivant n_o , la lame paraît presque blanche. Ces faits seront précisés dans le chapitre relatif à l'absorption.

Dispersion de la biréfringence.

La biréfringence varie beaucoup avec la température et avec la longueur d'onde comme cela ressort de l'examen du tableau ci-dessous :

	t	130	135	140	145	150	155	160	164
0 μ 650	$n_e - n_o$	0,313	0,307	0,297	0,288	0,276	0,260	0,233	0,207
0 μ 546	$n_e - n_o$	0,335	0,331	0,324	0,312	0,298	0,276	0,248	0,224
0 μ 485	$n_e - n_o$	0,391	0,382	0,370	0,355	0,336	0,310	0,278	0,248
0 μ 436	$n_e - n_o$	0,555	0,543	0,529	0,508	0,489	0,440	0,392	0,358

La courbe ci-jointe (fig. 9), représentant les variations de $n_e - n_o$ en fonction de la température pour la longueur d'onde 0 μ , 546, montre l'accroissement très rapide des variations de $n_e - n_o$ lorsqu'on se rapproche de la température de fusion isotrope.

Si on prend comme unité, à une température donnée, la biréfringence correspondant à la longueur d'onde 0 μ , 546 et si on évalue les biréfringences relatives aux autres lon-

guez d'ondes dans cette nouvelle unité on obtient les résultats suivants :

t	130	135	140	145	150	155	160	164
0 μ 650	0,93	0,93	0,91	0,92	0,92	0,94	0,93	0,92
0 μ 546	1	1	1	1	1	1	1	1
0 μ 485	1,16	1,15	1,14	1,14	1,13	1,12	1,12	1,11
0 μ 436	1,65	1,64	1,63	1,62	1,61	1,59	1,58	1,60

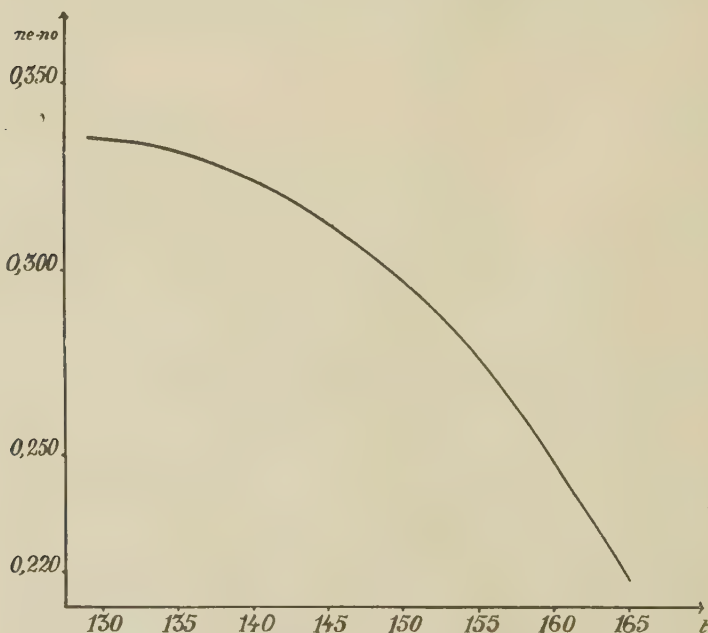


FIG. 9. — Courbe représentant les variations de $n_e - n_0$ en fonction de la température ($\lambda = 0, \mu 546$).

Il apparaît immédiatement que la biréfringence relative ainsi calculée varie très peu avec la température. Ces nombres ne s'écartent de leurs valeurs moyennes 0,93 1,13 et 1,62 que de quantités qui sont en accord avec la précision relative de 1/50 avec laquelle ils sont déterminés.

On peut donc énoncer, au moins en première approximation, le résultat suivant :

Si b_{λ_1} et b_{λ_2} sont les biréfringences pour les longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 à la même température, le rapport $\frac{b_{\lambda_1}}{b_{\lambda_2}}$ est indépendant de la température. La biréfringence varie donc en fonction de la longueur d'onde et de la température suivant une loi de la forme.

$$n_e - n_o = h(t) g(\lambda).$$

II. — PARA-AZOXYANISOL

Le para-azoxyanisol utilisé provient de la maison Schuchardt. Il paraît très pur, en particulier il ne contient pas d'azoanisol. Il fond à 115° 5 et donne un liquide isotrope à 134° Il reste très facilement en surfusion ce qui a permis de faire des mesures jusqu'à 105°.

Résultats des mesures.

Les mesures ont été plus délicates à faire que pour l'azoxyphénétol. L'azoxyanisol peut en effet donner des préparations tantôt parallèles à l'axe optique, tantôt perpendiculaires et parfois avec une orientation quelconque. Les anneaux ne sont plus réguliers.

Pour arriver à avoir l'orientation parallèle à l'axe optique il faut frotter avec du papier la lentille et le plan qui la

supporte ; on peut aussi fondre entre ces lames de l'azoxyphénétol, on les nettoie ensuite soigneusement avec de l'éther qui laisse sans doute sur les parois une couche très

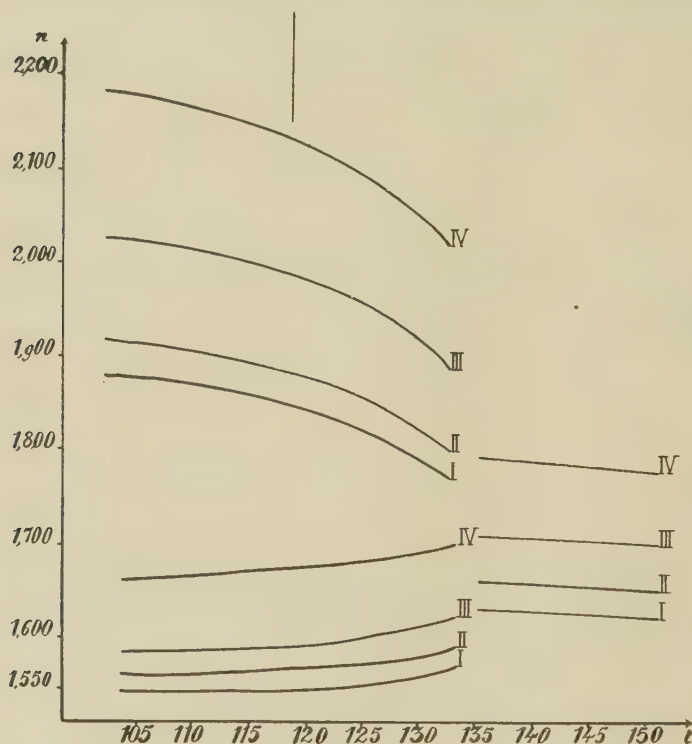


FIG. 10. — Courbes représentant les variations des indices en fonction de la température, pour diverses longueurs d'onde : I $\lambda = 0, \mu 650$, II $\lambda = 0, \mu 546$, III $\lambda = 0, \mu 485$, IV $\lambda = 0, \mu 436$.

mince d'azoxyphénétol qui favorise ensuite l'orientation parallèle à l'axe de l'azoxyanisol.

Une autre difficulté vient de ce que l'azoxyanisol est beaucoup plus sensible que l'azoxyphénétol à l'action de la

chaleur. Après un chauffage prolongé il se décompose partiellement et la valeur des indices en est modifiée. Il faut donc fréquemment renouveler les préparations.

On obtient, en prenant ces diverses précautions, des résultats concordants à 1/300 près, en valeur relative.

Comme pour le para-azoxyphénétol de nombreuses mesures ont été faites et les nombres du tableau ci-joint correspondent à des points situés sur les courbes passant au mieux par les points expérimentaux (Voir tableau page 53).

Les courbes figuratives (fig. 10) ont tout à fait la même allure que celles du para-azoxyphénétol mais les indices ont des valeurs plus élevées comme cela s'est déjà produit pour les solides. Cela est dû à ce que la densité de l'azoxyanisole est supérieure à celle de l'azoxyphénétol (1,17 contre 1,09 en moyenne pour les liquides).

Relations entre les indices et l'indice moyen.

Comme précédemment, on peut calculer un indice moyen dans tout le domaine d'existence du cristal liquide à l'aide de la relation :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} = \text{Cte.} \quad (1)$$

La constante est déterminée à l'aide des mesures relatives au liquide isotrope :

à 137° pour $\lambda = 0 \mu. 546$ $n = 1,655$ $d = 1,146$, d'où
 $C = 0,318$.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de l'indice ainsi calculées et celles de l'indice $\bar{n}$ défini par la relation :

$$\bar{n} = \frac{n_e + 2 n_o}{3}$$

t	105	115	125	132
d	1,182	1,172	1,163	1,155
n	1,675	1,668	1,661	1,656
n	1,677	1,671	1,661	1,654

Il y a un très bon accord entre l'indice moyen calculé et l'indice moyen mesuré. Cet accord subsiste pour toutes les longueurs d'ondes. On a donc encore quelles que soient la température et la longueur d'onde :

$$(n_e - n) = 2 (n - n_o)$$

n étant défini par la relation (1).

Dispersion.

Les courbes de dispersion (fig. 11) sont semblables à celles du para-azoxyphénétol. Comme pour ce dernier le dichroïsme que révèle l'observation au microscope polarisant, correspond à une absorption plus forte de la vibration extraordinaire que de la vibration ordinaire. Ce fait se traduit ici par une dispersion plus grande de l'indice n_e . Cette dispersion est cependant un peu plus faible que celle du para-azoxyphénétol.

Dispersion de la biréfringence.

Le tableau suivant met en évidence les variations de la biréfringence de l'azoxyanisol en fonction de la température et de la longueur d'onde.

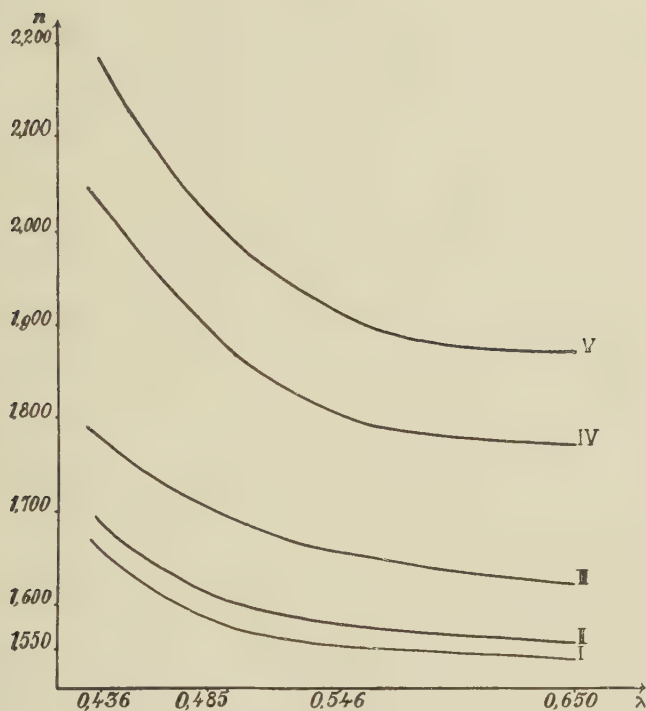


FIG. 11. — Courbes de dispersion des indices : I $n_o t = 115^\circ$, II $n_o t = 132^\circ$, III $n t = 137^\circ$, IV $n_o t = 132$, V $n_o t = 115^\circ$.

t	105	115	120	125	130	132
0 μ 650	0,334	0,313	0,299	0,274	0,232	0,213
0 μ 546	0,352	0,328	0,311	0,287	0,246	0,223
0 μ 485	0,437	0,410	0,388	0,357	0,318	0,287
0 μ 436	0,518	0,482	0,453	0,420	0,366	0,336

La biréfringence légèrement supérieure à celle du para-azoxyphénétol pour les grandes longueurs d'ondes devient inférieure à celle-ci pour les courtes longueurs d'ondes.

On peut aussi construire le tableau des biréfringences relatives :

t	105	115	120	125	130	132
0 μ 650	0,94	0,95	0,95	0,95	0,94	0,95
0 μ 546	1	1	1	1	1	1
0 μ 485	1,24	1,25	1,24	1,24	1,29	1,30
0 μ 436	1,47	1,47	1,45	1,46	1,48	1,50

On retrouve ici la loi déjà observée pour le para-azoxyphénétol : la biréfringence relative est constante quand la température varie, ce qui se traduit par l'expression mathématique :

$$n_s - n_o = h(t) g(\lambda). \quad (1)$$

Ce résultat avait déjà été trouvé par Van Wijk (22) pour l'azoxyanisol ; ses conditions expérimentales différaient des miennes sur deux points :

1° — Il mesurait directement la biréfringence à l'aide d'anneaux de biréfringences.

2° — Il orientait les molécules non par l'action des parois mais par celle du champ magnétique. Le champ magnétique ne modifie donc pas la loi exprimée par la relation (1).

Tableau donnant les valeurs des indices
en fonction de la température pour diverses longueurs d'onde.

	$\frac{\lambda}{\mu}$	0,650		0,546		0,485		0,436	
		n _e	n _o	n _e	n _o	n _e	n _o	n _e	n _o
liquide anisotrope	405	1,874	1,540	1,912	1,560	2,021	1,584	2,180	1,662
	415	1,855	1,542	1,890	1,562	1,996	1,586	2,148	1,666
	420	1,842	1,543	1,874	1,563	1,977	1,589	2,124	1,671
	425	1,820	1,546	1,852	1,565	1,954	1,597	2,096	1,676
	430	1,786	1,554	1,820	1,574	1,922	1,604	2,052	1,686
liquide isotrope	432	1,773	1,560	1,803	1,580	1,898	1,611	2,028	1,692
	437		1,626		1,655		1,714		1,788
	450		1,616		1,644		1,694		1,774

CHAPITRE IV

INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Structure des liquides nématiques orientés.

Les corps susceptibles de donner par fusion des liquides nématiques sont tous des corps organiques à molécules très longues comme l'indiquent leur formule chimique et surtout la détermination de leurs dimensions au moyen des rayons X.

Ces molécules ont une forte tendance à se disposer parallèlement les unes aux autres, comme si deux molécules voisines exerçaient l'une sur l'autre un couple d'orientation mutuelle. Dans une masse fondue sans précautions spéciales l'orientation des molécules varie d'une façon continue et parfois discontinue d'un point à un autre. Cet arrangement est continuellement, mais assez lentement modifié par l'agitation thermique. On peut, en première approximation, considérer dans cette masse, des petits domaines d'orientation uniforme, de dimensions de l'ordre de celles des longueurs d'ondes lumineuses. Chaque domaine se comporte comme un cristal uniaxe, dont l'axe optique se confond avec la direction moyenne des axes des molécules (l'axe d'une molécule étant sa direction d'allongement) ; mais alors que dans le cristal les molécules sont immobiles et disposées aux nœuds d'un réseau

elles peuvent ici se mouvoir, leur axe gardant sa direction. Les réfractions et réflexions multiples qui se produisent sur les surfaces où l'orientation change brusquement rendent cette masse presque opaque.

Sous l'action des chocs dus à l'agitation thermique, les molécules sont écartées de leur direction moyenne de façon désordonnée, le couple dû au champ moléculaire tend alors à les ramener à leur position première. S'il y parvient le domaine subsiste, sinon il est détruit, les molécules qui le constituent allant s'agréger à des domaines voisins.

Si le liquide se trouve placé entre deux parois planes et parallèles suffisamment proches, nous avons vu que, à condition de prendre certaines précautions, les molécules se disposent parallèlement les unes aux autres dans toute l'épaisseur de la préparation, on n'a plus affaire qu'à un seul domaine ; cette orientation est imposée par les molécules qui se trouvent au contact immédiat des parois, elles peuvent se disposer perpendiculairement à celles-ci ou parallèlement. Dans ce dernier cas on obtient une lame fortement biréfringente, propriété qui résulte de l'anisotropie considérable de ces longues molécules. Elle est uniaxe car les molécules, tournant rapidement autour de leur axe, agissent sur la lumière comme si elles avaient une symétrie de révolution autour de cette direction. Sous l'action des chocs dus à l'agitation thermique, les molécules sont écartées de leur position moyenne tandis que le champ moléculaire les y ramène constamment.

A aucun moment toutes les molécules ne sont rigoureusement parallèles, la biréfringence observée doit donc être moindre que celle qui correspondrait à des molécules toutes parallèles ; au fur et à mesure que la température s'élève les écarts ou le nombre de molécules faisant avec l'axe optique un angle donné croissent ; il en résulte une

diminution de la biréfringence due à une diminution de l'indice extraordinaire et à une augmentation de l'indice ordinaire.

Lorsque l'agitation thermique devient trop grande, pour une valeur de la température bien déterminée les molécules reprennent leur indépendance et le liquide devient isotrope.

Problèmes à résoudre.

Les idées précédentes permettent de comprendre l'existence des cristaux liquides et donnent une représentation de leur structure ; mais elles ne donnent pas les raisons pour lesquelles certains corps seulement fournissent des cristaux liquides. Il faudrait trouver les propriétés particulières à ces molécules qui font qu'à l'état liquide elles s'orientent ainsi, et montrer qu'à partir de ces propriétés on doit retrouver les deux points de fusions, les propriétés optiques et leurs variations en fonction de la température.

Résoudre ces problèmes serait particulièrement intéressant car ils sont liés à ceux qui sont relatifs à la fusion d'un solide ordinaire, à la formation des cristaux, à la structure des liquides.

Il est possible que les liquides anisotropes permettent plus facilement de résoudre ces questions, car ils constituent un état intermédiaire entre les solides où les molécules sont parfaitement ordonnées et le liquide où le désordre est presque complet. Leurs propriétés variant beaucoup plus rapidement avec la température que pour ceux-ci, elles pourront peut-être donner une connaissance assez précise du champ moléculaire et de l'énergie des molécules dans ce champ, en fonction de la température.

Divers physiciens et mathématiciens se sont attachés à

résoudre ces problèmes, ils n'ont encore donné que des solutions très incomplètes.

Je n'apporte pas plus qu'eux de solution meilleure, je vais seulement montrer comment nos idées sur la structure des cristaux liquides permettent d'interpréter un certain nombre de résultats expérimentaux. Un calcul assez voisin de celui exposé ici a été fait par Ornstein (23) ; mais celui-ci fait intervenir la notion « d'essaim » et les relations qu'il donne contiennent toutes le volume de « l'essaim », volume défini d'une façon tout à fait imprécise. Mon calcul ne fait intervenir à aucun moment cette notion, il doit donc permettre des vérifications expérimentales plus faciles.

**Relations liant la répartition des molécules
aux propriétés optiques d'une lame orientée.**

Rapportons à 3 axes de coordonnées rectangulaires une couche de molécules orientées (fig 12) oz dirigé suivant la normale à la couche, oy suivant la direction de la vibration ordinaire, ox suivant l'axe optique ; oz est donc confondu avec la direction moyenne des axes des molécules, c'est un axe de révolution du milieu.

Pour représenter les propriétés optiques des molécules, on adoptera le modèle de la molécule de Langevin ; soient alors A, B et C les polarisabilités principales d'une molécule, C étant dirigé suivant la direction d'allongement ou axe de la molécule.

L'axe oz étant un axe de révolution, le nombre de molécules, dont l'axe C fait avec oz un angle compris

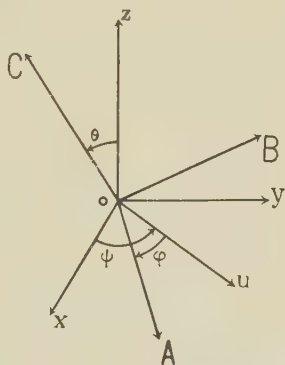


FIG. 12.

entre θ et $\theta + d\theta$, est une fonction de l'angle θ seulement à une température déterminée. Soit $f(\theta) d\Omega$ le nombre de molécules, qui dans l'unité de volume, font des angles compris entre θ et $\theta + d\theta$ avec oz ; $d\Omega$ représentant l'angle solide compris entre les cônes d'axe oz et d'angles au sommet θ et $\theta + d\theta$:

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$$

La fonction $f(\theta)$ est telle que

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi f(\theta) \sin\theta d\theta = n$$

n étant le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume à la température t .

Si d est la masse spécifique du liquide étudié, à cette température, M sa masse moléculaire, N le nombre d'Avogadro on a :

$$n = \frac{N}{M} d.$$

Bien que l'orientation de chaque molécule varie constamment avec le temps, la fonction $f(\theta)$ ne dépend pas du temps; en effet il y a suffisamment de molécules dans l'unité de volume pour que, statistiquement, on puisse considérer que le nombre de celles qui font avec oz un angle donné, est constant.

La fonction $f(\theta)$ varie avec la température.

Soit une onde plane incidente se propageant suivant ox , supposons-la polarisée, le vecteur électrique étant égale à l'unité et dirigé suivant oz . La contribution d'une molécule à la polarisation du milieu suivant oz se traduit par le moment :

$$p_z = A \cos^2(\vec{A}, \vec{oz}) + B \cos^2(\vec{B}, \vec{oz}) + C \cos^2(\vec{C}, \vec{oz}).$$

Si ou est la trace du plan $A . B$ sur le plan xoy , et si ψ , θ φ sont les angles d'Euler :

$$\widetilde{ox.ou} = \psi$$

$$\widetilde{oz.oC} = \theta$$

$$\widetilde{ou.oA} = \varphi$$

On a :

$$\cos (\vec{A}, \vec{oz}) = \sin \varphi \sin \theta$$

$$\cos (\vec{B}, \vec{oz}) = \cos \varphi \sin \theta$$

$$\cos (\vec{C}, \vec{oz}) = \cos \theta$$

et

$$p_z = A \sin^2 \varphi \sin^2 \theta + B \cos^2 \varphi \sin^2 \theta + C \cos^2 \theta.$$

Si on admet que les molécules peuvent prendre autour de l'axe C n'importe quelle orientation avec une égale probabilité, les valeurs moyennes de $\sin^2 \varphi$ et de $\cos^2 \varphi$ seront égales à $\frac{1}{2}$ et la valeur moyenne $\overline{p_z}$ de p_z , pour une valeur de θ constante, sera :

$$\overline{p_z} = \frac{A+B}{2} \sin^2 \theta + C \cos^2 \theta$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\overline{p_z} = C - \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \sin^2 \theta$$

La polarisation par unité de volume suivant oz sera :

$$P_z = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \overline{p_z} 2\pi \sin \theta f(\theta) d\theta$$

$$P_z = \int_0^{\frac{\pi}{2}} C 2\pi \sin \theta f(\theta) d\theta - \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin^3 \theta f(\theta) d\theta$$

ou, puisque :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin \theta f(\theta) d\theta = \frac{N}{M} d$$

$$P_z = \frac{CN}{M} d - \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin^3 \theta f(\theta) d\theta$$

Si on suppose l'onde incidente polarisée suivant oy on aura de même :

$$p_y = A \cos^2 (\vec{A}, \vec{oy}) + B \cos^2 (\vec{B}, \vec{oy}) + C \cos^2 (\vec{C}, \vec{oy}).$$

avec :

$$\cos (\vec{A}, \vec{oy}) = \cos \varphi \sin \psi + \sin \varphi \cos \psi \cos \theta$$

$$\cos (\vec{B}, \vec{oy}) = -\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi \cos \theta$$

$$\cos (\vec{C}, \vec{oy}) = -\sin \theta \cos \psi$$

$$P_y = A \cos^2 \varphi \sin^2 \psi + A \sin^2 \varphi \cos^2 \psi \cos^2 \theta$$

$$+ 2 A \cos \varphi \sin \psi \sin \varphi \cos \psi \cos \theta$$

$$+ B \sin^2 \varphi \sin^2 \psi + B \cos^2 \varphi \cos^2 \psi \cos^2 \theta$$

$$- 2 B \sin \varphi \sin \psi \cos \varphi \cos \psi \cos \theta$$

$$+ C \sin^2 \theta \cos^2 \psi$$

$$\text{Comme on a : } \overline{\sin^2 \psi} = \overline{\cos^2 \psi} = \overline{\sin^2 \varphi} = \overline{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{2}$$

$$\text{et : } \overline{\sin \psi \cos \psi} = \overline{\sin \varphi \cos \varphi} = 0$$

la valeur moyenne p_y de p_y pour une valeur de θ donnée est :

$$\overline{p_y} = \frac{A+B}{4} + \frac{A+B}{4} \cos^2 \theta + \frac{C}{2} \sin^2 \theta$$

ou :

$$\overline{p_y} = \frac{A+B}{2} + \frac{1}{2} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \sin^2 \theta$$

La polarisation par unité de volume suivant oy sera pour le champ électrique unité :

$$P_y = \frac{A+B}{2} \frac{N}{M} d + \frac{1}{2} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin^3 \theta f(\theta) d\theta$$

Entre l'indice n et la polarisation P , Lorentz a établi, en faisant un certain nombre d'approximations, la relation :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} P$$

Dans le cas étudié ici, les deux relations peuvent être écrites :

$$\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} P_z$$

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} P_y$$

ou en remplaçant P_z et P_y par leurs valeurs et en multipliant les deux membres de chaque égalité par $\frac{1}{d}$:

$$(1) \quad \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{M} C - \frac{4\pi}{3d} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi f(\theta) \sin^3 \theta d\theta$$

$$(2) \quad \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{M} \frac{A+B}{2} + \frac{4\pi}{6d} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi f(\theta) \sin^3 \theta d\theta$$

Conséquences des relations précédentes.

1°) Les quantités $D(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ sont la somme de deux termes, le premier indépendant de la température, le second en dépendant. L'intégrale $I = \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi f(\theta) \sin^3 \theta d\theta$ qui intervient dans le deuxième terme de la somme est

toujours positive. Sa valeur est nulle si nous supposons toutes les molécules parallèles, ce qui est le cas des solides comme l'ont montré les rayons X, elle vaut $\frac{2}{3} \frac{N}{M} d$ si nous supposons une égale répartition des molécules suivant toutes les directions, ce qui est le cas du liquide isotrope ; l'intégrale I est donc une fonction croissante de la température.

Il en résulte que la quantité $\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \propto \frac{1}{d}$ décroît quand la température s'élève, alors que $\frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \propto \frac{1}{d}$ croît. De plus les relations (1) et (2) montrent que les variations de la première quantité doivent être doubles des variations de la seconde et cela quelle que soit la forme de $f(\theta)$.

2°) Par une combinaison convenable des relations (1) et (2) on tire :

$$\frac{1}{3} \left(\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \frac{1}{d} + 2 \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \frac{1}{d} \right) = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{M} (A + B + C).$$

Le premier membre est indépendant de la température.

Comme on a, si n est l'indice du liquide isotrope, d' sa densité :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \propto \frac{1}{d'} = \frac{4\pi}{3} \frac{N}{M} (A + B + C)$$

$$\frac{1}{3} \left(\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \propto \frac{1}{d} + 2 \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \frac{1}{d} \right) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \propto \frac{1}{d'}$$

3°) Si on retranche membre à membre l'égalité (2) de l'égalité (1) il vient :

$$\left[\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \right] \frac{1}{d} = \left[\frac{4\pi}{3} \frac{N}{M} \left(C - \frac{A + B}{2} \right) \right]$$

$$\times \left[1 - \frac{3}{2d} \frac{M}{N} \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2 \pi f(\theta) \sin^3 \theta, d\theta \right]$$

Dans le second membre le premier crochet ne dépend que des propriétés des molécules qui varient avec la fréquence du champ électrique donc avec la longueur d'onde, le second crochet ne dépend que de la disposition relative des molécules donc de la température seule, on peut par suite écrire :

$$\left[\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \right] \frac{1}{d} = g(\lambda) h(t)$$

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES

Nous allons calculer les diverses grandeurs précédentes avec les nombres obtenus expérimentalement pour n_e , n_o , l'indice du liquide isotrope et aussi pour n_g , n_m et n_p du solide.

I. — PARA-AZOXYPHÉNÉTOL

Calcul de $D(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d}$ pour les divers indices en fonction de la température (Voir tableau page 65).

Ce tableau montre que la quantité $D(n_e)$ décroît en fonction de la température plus vite que la quantité $D(n_o)$ ne croît, mais la diminution de $D(n_e)$ n'est que de 0,023 quand la température croît de 135° à 164° alors que l'augmentation de $D(n_o)$ est de 0,015 (longueur d'onde 0 μ . 546). La variation de la première n'est donc pas tout à fait double de celle de la seconde comme le voudrait la théorie

précédente. Lors du passage de l'état solide à l'état liquide anisotrope la théorie n'est pas du tout vérifiée.

$$\text{Calcul des quantités } E = \frac{1}{3} \left[\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} + 2 \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \right] \times \frac{1}{d}$$

Cette quantité devient pour le solide

$$\frac{1}{3} \left[\frac{n_g^2 - 1}{n_g^2 + 2} + \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} + \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right] \times \frac{1}{d}$$

et pour le liquide isotrope :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d}$$

	SOLIDE	LIQUIDE ANISOTROPE				LIQUIDE ISOTROPE
t		135	145	155	164	167
0 μ 650	0,302	0,312	0,314	0,315	0,315	0,322
0 μ 546	0,315	0,325	0,326	0,327	0,326	0,329
0 μ 485	0,325	0,342	0,344	0,346	0,346	0,351
0 μ 436	»	0,369	0,371	0,372	0,374	0,378

E est sensiblement constant aux erreurs d'expériences près pour la phase liquide anisotrope, il semble cependant que cette quantité croît légèrement avec la température. En passant de la phase solide à la phase liquide anisotrope il se produit une variation plus grande que celle observée

	$\frac{\lambda}{t}$	0 μ 650		0 μ 546		0 μ 485		0 μ 436	
solide		D(n _e)	D(n _o)	D(n _e)	D(n _o)	D(n _e)	D(n _o)	D(n _e)	D(n _o)
		0,406	0,263/0,237	0,431	0,270/0,243	0,458	0,272/0,245	"	"
liquide anisotrope	135°	0,394	0,271	0,441	0,281	0,437	0,295	0,493	0,307
	145	0,392	0,275	0,408	0,285	0,434	0,300	0,489	0,313
	155	0,386	0,280	0,401	0,291	0,425	0,307	0,474	0,322
	164	0,374	0,286	0,388	0,296	0,412	0,314	0,461	0,330
liquide isotrope	166	0,322		0,329		0,351		0,378	

au passage de la phase liquide anisotrope à la phase liquide isotrope. Cela peut s'interpréter en admettant que les quantités A, B, C varient quand on change de phase et aussi quand la température croît; cela n'est pas extraordinaire car les propriétés de chaque molécule doivent dépendre un peu du champ moléculaire.

Vérification de la loi.

$$F = \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \frac{1}{d} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \times \frac{1}{d} = g(\lambda) h(t).$$

Nous allons former pour une même valeur de t les rapports des valeurs prises par F pour une longueur d'onde λ et pour la longueur d'onde 0 μ 546.

t	135	145	155	164
0 μ 650	0,95	0,95	0,96	0,95
0 μ 546	1	1	1	1
0 μ 485	1,09	1,09	1,07	1,07
0 μ 436	1,43	1,43	1,39	1,42

Les rapports sont constants ce qui vérifie bien la loi.

II — PARA-AZOXYANISOL

Tous les résultats précédents se retrouvent avec le para-azoxyanisol avec les mêmes écarts, comme on peut le constater en consultant les tableaux de nombres suivants.

	$\frac{\lambda}{l}$	0 μ 650		0 μ 546		0 μ 435		0 μ 436	
solide		D (n _e)	D (n _o)	D (n _e)	D (n _o)	D (n _e)	D (n _o)	D (n _e)	D (n _o)
		0,405	0,241/0,239	0,419	0,244 0,242	"	"	"	"
liquide anisotrope	105	0,386	0,265	0,397	0,273	0,429	0,283	0,471	0,313
	115	0,383	0,269	0,394	0,277	0,425	0,286	0,466	0,317
	125	0,374	0,272	0,385	0,280	0,416	0,293	0,456	0,323
	132	0,361	0,280	0,371	0,288	0,402	0,301	0,440	0,332
liquide isotrope	137	0,309		0,318		0,338		0,369	

$$1^{\circ} - \text{Calcul de } D(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} \text{ (voir tableau p. 67)}$$

$$2^{\circ} - \text{Valeurs de } E = \frac{1}{3} \left[\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} + 2 \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \right] \frac{1}{d}$$

	SOLIDE	LIQUIDE ANISOTROPE				LIQUIDE ISOTROPE
t		105	115	125	132	137
0 μ 650	0,296	0,306	0,307	0,306	0,307	0,309
0 μ 546	0,302	0,315	0,316	0,315	0,316	0,318
0 μ 485	»	0,332	0,333	0,334	0,334	0,338
0 μ 436	»	0,366	0,367	0,368	0,368	0,369

Ces quantités varient moins avec la température pour la phase anisotrope que dans le cas du para-azoxyphénétol.

$$3^{\circ} - \text{Loi } F = \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \frac{1}{d} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \frac{1}{d} = g(\lambda) h(t)$$

(voir tableau p. 69)

En résumé on voit que la théorie que nous avons faite se vérifie très bien dans toutes ses conséquences au point de vue qualificatif. Au point de vue quantitatif, pour une même phase, la vérification n'est pas toujours parfaite, les écarts observés sont en général un peu plus grands que ceux que la précision des mesures laisse prévoir. Quand on passe d'une phase à une autre, surtout lors du passage de

la phase solide à la phase liquide anisotrope, les écarts observés indiquent que la théorie faite est un peu insuffisante, il est probable que A, B et C dépendent du champ moléculaire et n'ont pas la même valeur dans les différentes phases.

t	105	115	125	132
0 μ 650	0,97	0,97	0,97	0,96
0 μ 546	1	1	1	1
0 μ 485	1,18	1,19	1,18	1,21
0 μ 436	1,28	1,27	1,27	1,30

Comparaison de ces résultats à ceux du chapitre précédent.

On a établi dans le chapitre III, expérimentalement, les relations :

$$\frac{1}{3} (n_e + 2 n_o) = n$$

n étant défini par la relation de Lorentz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} = \text{Cte.}$$

ainsi que

$$(n_e - n_o) = h(t) g(\lambda).$$

Ces relations se déduisent avec une bonne approximation de celles que nous avons établies ici quand les différences de n_e et n_o avec n sont petites. Ici les écarts des indices sont trop grands pour justifier de telles approximations.

Si l'on compare les tableaux de nombres de ce chapitre et du précédent, on voit que, étant donné la précision des mesures, les relations proposées sont en général aussi bien satisfaites dans un cas comme dans l'autre, avec cependant plus d'exactitude pour la relation :

$$(1) \quad (n_e - n) = 2(n - n_o)$$

que pour la relation :

$$(2) \quad \frac{1}{3} \left[\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} + 2 \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \right] \times \frac{1}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d}.$$

La relation (1) est une sorte de compromis entre la relation de Lorentz avec laquelle on calcule l'indice n , et la relation de Gladstone $(n-1) \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} P$, grâce à laquelle on peut écrire l'égalité (1) car elle équivaut en effet à :

$$\frac{1}{3} [(n_e - 1) + 2(n_o - 1)] \frac{1}{d} = (n - 1) \frac{1}{d}.$$

On sait que ni la relation de Lorentz ni la relation de Gladstone ne tiennent exactement compte du champ moléculaire, et que les résultats expérimentaux se placent toujours entre ceux qu'on calcule avec l'une et avec l'autre ; c'est pourquoi la relation (1) donne de meilleurs résultats. Pour être logique on devrait calculer l'indice n avec la relation de Gladstone, on retrouve alors en sens inverse les écarts observés avec la relation (2).

Recherches sur la répartition des molécules dans le liquide anisotrope.

Cette répartition est en relation directe avec les valeurs de l'intégrale :

$$I = \int_0^{\pi} \frac{\pi}{2} 2\pi f(\theta) \sin^3 \theta d\theta$$

Les résultats précédents permettent de calculer les valeurs de cette intégrale en fonction des valeurs correspondantes de la température, si on connaît les constantes $\frac{A+B}{2}$ et C.

Les valeurs de ces constantes peuvent être facilement calculées à partir des résultats relatifs au solide ; mais les tableaux précédents montrent que ceux-ci s'écartent toujours assez considérablement de ceux prévus par la théorie ; dans le solide, le champ moléculaire est plus fort que dans le cristal liquide, la structure des molécules peut être différente et les quantités A, B, C modifiées.

D'autre part la variation d'une quantité telle que $\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2} \times \frac{1}{d}$ est de 0,023 de 135° à 164°, pour l'azoxyphénétol et la longueur d'onde 0 μ . 546, l'erreur absolue étant de 0,002 environ. Il en résulte que les valeurs de I en fonction de la température sont connues avec trop peu de précision pour qu'on puisse en déduire la forme de la fonction I (t).

Il serait donc important de déterminer les indices avec au moins quatre décimales exactes ; un tel travail, sans être impossible, sera très délicat pour les raisons suivantes : ces corps organiques ne sont pas très stables, chauffés trop longtemps ils se décomposent partiellement, il faudra donc toujours s'assurer que les mesures ont été effectuées sur des corps suffisamment purs ; d'autre part, les valeurs des indices, variant très vite avec la température, il faudra réaliser, pendant la durée d'une mesure, une température uniforme et stable avec une grande précision (1/100, de degré au moins).

Je vais cependant pour donner une idée de la répartition des molécules faire le calcul suivant :

On va admettre tout d'abord que la fonction f (θ) qui

caractérise cette répartition a la forme de la fonction d'erreur de Gauss.

$$f(\theta) = A e^{-a\theta^2}$$

A et a étant deux constantes qui dépendent de la température. Admettre cette représentation revient à admettre que l'énergie potentielle d'une molécule placée dans le champ moléculaire est une fonction de la forme $\alpha\theta^2 + \beta$ de l'angle θ . Cela n'est pas absurde car cette énergie est certainement une fonction paire de θ , changeant θ en $-\theta$ on doit retrouver la même valeur pour l'énergie.

Calcul de A

La fonction $f(\theta)$ satisfaisant à la relation

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{N}{M} d$$

on aura ici :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi A e^{-a\theta^2} \sin \theta d\theta = \frac{N}{M} d$$

Dans cette dernière intégrale nous allons remplacer $\sin \theta$ par θ , cette approximation n'entraîne pas d'erreur trop élevée car dès que θ est assez grand $e^{-a\theta^2}$ est petit :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi A e^{-a\theta^2} \theta d\theta = \frac{\pi A}{a} \left[-e^{-a\theta^2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}}$$

En négligeant $e^{-a\frac{\pi^2}{4}}$ devant 1, on trouve

$$\pi A = a \frac{N}{M} d$$

Calcul de a

On a établi la relation :

$$\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \frac{1}{d} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \left[\frac{N}{M} d - \frac{3}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi f(\theta) \sin^3 \theta d\theta \right]$$

elle s'écrit dans le cas particulier étudié ici :

$$\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \frac{1}{d} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \frac{N}{M} \left[1 - 3a \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-a\theta^2} \sin^3 \theta d\theta \right]$$

comme on a, d'autre part, pour le solide :

$$\frac{n_g^2 - 1}{n_g^2 + 2} \frac{1}{ds} = \frac{1}{2} \left[\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} \frac{1}{ds} + \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \frac{1}{ds} \right] = \frac{4\pi}{3} \left(C - \frac{A+B}{2} \right) \frac{N}{M}.$$

On peut écrire, en utilisant la notation déjà employée :

$$\left(D(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \right)$$

$$1 - 3a \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-a\theta^2} \sin^3 \theta d\theta = \frac{D(ne) - D(no)}{D(ng) - \frac{1}{2} (D(nm) + D(np))}.$$

L'intégrale, du premier membre, vaut, en faisant les mêmes approximations que précédemment $\frac{1}{2a^2}$.

La valeur de a est finalement donnée par la relation :

$$a = \frac{3}{2} \frac{1}{1 - \frac{D(ne) - D(no)}{D(ng) - \frac{1}{2}(D(nm) + D(np))}}.$$

On trouve en se servant des valeurs de D données dans les tableaux qui précèdent (pour la longueur d'onde $0 \mu.546$).
Azoxyphénétol :

t	135°	155°	164°
a	6	4	3,1

Azoxyanisol :

t	115°	125°	132°
a	5	3,6	2,8

Ces valeurs assez grandes de a légitiment les approximations qui ont été faites au cours de ce calcul.

Écart moyen des molécules avec leur position moyenne.

La valeur moyenne $\bar{\theta}$ des angles θ est donnée par la relation :

$$\bar{\theta} = \frac{1}{n} \int_0^\pi \theta 2\pi A e^{-a\theta^2} \sin \theta d\theta$$

en remplaçant $\sin \theta$ par θ on trouve finalement :

$$\bar{\theta} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

D'où les valeurs de $\bar{\theta}$ en fonction de la température :

Azoxyphénétol :

t	155°	155°	164°
$\bar{\theta}$	21°	25°	29°

Azoxyanisol :

t	115°	125°	132°
$\bar{\theta}$	22°	26°	30°

Le rapport du nombre de molécules compris entre 0° et $\bar{\theta}$ au nombre total de molécule est

$$R = \frac{\frac{\pi A}{a} (1 - e^{-a \bar{\theta}^2})}{\frac{\pi A}{a}} = 1 - e^{-a \bar{\theta}^2}$$

$$\text{comme } a \bar{\theta}^2 = \frac{\pi}{4} \quad R = 55/100$$

Bien que le calcul fait ici ait à sa base une hypothèse qui ne repose pas sur des faits expérimentaux, ces nombres sont sans doute de l'ordre de grandeur des nombres exacts. Ils prouvent, étant donné les grandes valeurs trouvées pour $\bar{\theta}$, qu'un grand nombre de molécules occupent des positions très écartées de l'axe optique, le désordre apporté par l'agitation thermique est assez considérable.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ABSORPTION

L'étude de l'absorption de la lumière polarisée est intéressante. D'une part, la détermination des longueurs d'ondes d'absorption maxima doit permettre d'établir plus aisément les lois de dispersion des indices.

D'autre part, la variation de l'absorption suivant l'orientation de la vibration doit rendre compte du polychroïsme intense de ces corps tant à l'état solide qu'à l'état liquide.

Montage utilisé.

Le faisceau lumineux provenant d'une source S (fig. 13) traverse le nicol N qui laisse passer une vibration rectiligne parallèle à l'arête du prisme du spectrographe ; la lumière polarisée traverse ensuite la préparation M, contenue dans un four et orientée de telle sorte qu'une de ses lignes neutres soit parallèle à la vibration incidente, le faisceau émergent tombe sur la fente F du spectrographe et le spectre est photographié en P.

Les lames cristallines solides toujours de petites dimensions (3 à 4 millimètres) sont simplement collées contre la fente F avec une orientation convenable.

Les préparations liquides d'orientation uniforme dans

toute leur étendue sont obtenues par le procédé que j'ai décrit au début du chapitre II.

Recherches faites dans l'ultraviolet

Les premières recherches ont été effectuées avec un spectrographe Féry à prisme de quartz (la face postérieure du prisme, taillée convenablement et argentée,

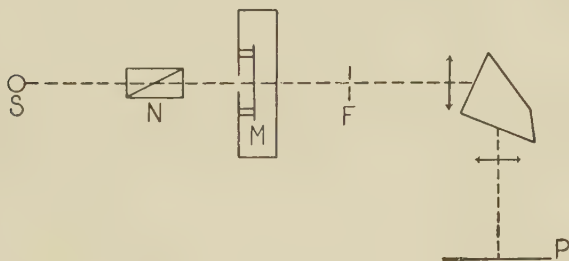


FIG. 13.

donne de la fente d'entrée des images monochromatiques sur la plaque photographique).

La source utilisée est un arc au fer ; le nicol N en spath a été recollé avec du glucose qui est transparent à l'ultraviolet, enfin les lames limitant la préparation sont en silice fondue et dépourvues de biréfringence.

En l'absence du liquide, cet ensemble laisse passer la lumière jusque vers $2800 \text{ \AA}$. Lorsque le cristal liquide est en place, l'absorption est totale dès la fin du spectre visible. Le liquide isotrope donne le même résultat. On a donc affaire à une bande d'absorption continue qui s'étend du violet jusqu'au delà de $2800 \text{ \AA}$.

Il n'a pas été possible de déterminer même approximativement les longueurs d'ondes d'absorption maxima.

Étude du début de l'absorption.

Le spectrographe Féry n'est plus utile puisque le corps étudié absorbe tout l'ultraviolet. Il a été remplacé par un spectrographe Hilger à prisme de verre, beaucoup plus dispersif dans le domaine des radiations violettes.

L'arc au fer a été aussi remplacé par une lampe à incandescence. Cette source a l'avantage de donner un spectre continu et de fournir une intensité lumineuse qu'il est facile de maintenir constante d'une expérience à l'autre en conservant la même valeur au courant électrique qui la traverse.

La planche (II) représente divers spectres obtenus avec l'azoxyphénétol, le premier est le spectre de la lampe à incandescence, le deuxième celui de l'arc au fer qui permet de repérer les longueurs d'ondes.

Résultats.

I. — *Para-azoxyphénétol. Solide.* — Les résultats relatifs au solide ont déjà été indiqués dans le chapitre I. Les spectres III et IV (Planche II) sont relatifs aux vibrations n_g et n_p et sont obtenus avec une lame taillée parallèlement au plan de symétrie du cristal, de 1mm.4 d'épaisseur, le temps de pose étant de 5 minutes. La lame n'est pas parfaite c'est ce qui explique la non uniformité de l'absorption pour une même longueur d'onde.

Résumés rapidement voici les résultats obtenus :

Lame parallèle au plan (010), pose 5 minutes, épaisseur 1mm.4 :

La vibration parallèle à n_g impressionne la plaque jusque 0 μ .445

La vibration parallèle à n_p impressionne la plaque jusque 0 μ .429

Lame de clivage (1 0 0), pose 5 minutes, épaisseur 0mm.5
La vibration parallèle à n_m impressionne la plaque jusque
0 μ 424.

On voit que la vibration parallèle à l'axe n_g impressionne moins fortement et moins loin la plaque photographique que la vibration parallèle à l'axe n_p ou à l'axe n_m .

Liquides. — Les clichés V, VI et VII donnent les spectres d'absorption d'une lame liquide d'épaisseur 0mm.02, le temps de pose étant de 1 minute. A la température de 140°, le liquide anisotrope étant bien orienté, la vibration lumineuse parallèle à l'axe optique a fourni le spectre V, et la vibration perpendiculaire à l'axe optique le spectre VI. Le spectre VII correspond à une température de 170° où le liquide est isotrope.

La vibration parallèle à n_e impressionne la plaque jusqu'à
0 μ 437.

La vibration parallèle à n_o impressionne la plaque jusqu'à
0 μ 424.

à 170° pour le liquide isotrope la limite est à 0 μ 433.

La vibration la plus absorbée est ici encore la vibration extraordinaire, elle correspond à l'indice qui varie le plus avec la longueur d'onde.

C'est à cette absorption des radiations violettes qu'est due la couleur jaune des lames liquides éclairées avec de la lumière blanche vibrant suivant l'axe optique. Les mêmes lames paraissent blanches quand la lumière vibre dans la direction perpendiculaire.

Pour le liquide isotrope la limite est comprise entre celles relatives à n_o et à n_e , les molécules ayant toutes les orientations possibles.

On doit remarquer qu'une épaisseur de 20 μ ne laisse plus passer la lumière vibrant suivant n_e de longueur d'onde

$0\ \mu\ 436$. Si nous avons pu mesurer les indices pour cette longueur d'onde par la méthode des anneaux de Newton, c'est que l'épaisseur était alors de $7\ \mu$ à peine pour le 30^{ième} anneau, et que nous disposions de la raie très intense $0\ \mu\ 436$ de l'arc au mercure.

II. — *Azoxyanisol*. — Les spectres ont tout à fait la même allure que ceux de l'azoxyphénétol.

Solide. — lame parallèle au plan (0 1 0), épaisseur 1 mm.2 pose une minute :

Vibration parallèle à n_g limite à $0\ \mu\ 442$

Vibration parallèle à n_m limite à $0\ \mu\ 432$

Lame parallèle au plan (0 0 1), épaisseur 1 mm,8, pose une minute :

Vibration parallèle à n_p limite à $0\ \mu\ 441$.

Liquides. — lame liquide de 0 mm,02 d'épaisseur pose une minute

$t = 120^\circ$ vibration parallèle à n_e limite à $0\ \mu\ 434$

vibration parallèle à n_o limite à $0\ \mu\ 422$

$t = 140^\circ$ liquide isotrope limite à $0\ \mu\ 428$

L'azoxyanisol, un peu plus transparent que l'azoxyphénétol, présente un dichroïsme aussi intense.

Discussion des résultats.

La comparaison des résultats relatifs aux liquides et aux solides est difficile, les lames n'ont pas toutes la même épaisseur et elles ne sont jamais parfaites : défauts dans le cristal solide, poussières dans le cristal liquide. La même expérience répétée avec des préparations différentes ne donne pas des résultats absolument concordants. Seul

écart entre les limites d'absorption des deux vibrations rectilignes par une même lame liquide garde une valeur à peu près fixe : 130 A° pour l'azoxyphénétol, 120 A° pour l'azoxyanisol.

L'absorption reste sensiblement la même, quelle que soit la température pour la phase anisotrope (peut-être croit-elle légèrement pour la vibration n_c avec la température). On aurait pu s'attendre à voir la différence d'absorption pour les vibrations n_e et n_o s'atténuer quand la température s'élève et que l'on se rapproche de l'état isotrope. Il n'en est rien.

CHAPITRE VI

ACTION DES PAROIS SUR LA BIRÉFRINGENCE DES LIQUIDES NÉMATIQUES

C'est par l'action des parois limitant la préparation que nous avons toujours obtenu des couches orientées de cristaux liquides.

Les expériences relatives à la réapparition des mêmes plages par refroidissement après chauffage de la préparation au-dessus du point de fusion isotrope, ainsi que celles relatives aux lames hélicoïdales montrent, de façon certaine, que les molécules au contact des parois sont maintenues par celles-ci dans une position invariable, et que de cette couche très mince dépend la structure de toute la masse tant que l'épaisseur n'est pas trop grande.

Une autre expérience très intéressante, relative à cette action des parois, a été faite par Fréedericksz et Zolina en U. R. S. S. (15). Ils utilisent une préparation d'épaisseur variable obtenue en fondant le liquide entre une lame de verre et une lentille plan convexe tout à fait semblable à celle que j'ai utilisée pour mesurer les indices, et ils observent les anneaux de biréfringence. Si les molécules se placent parallèlement aux parois, ils font agir un champ magnétique perpendiculairement à celles-ci. Le champ exerce un couple sur chaque molécule qui tend à les placer

perpendiculairement à la paroi, donc à troubler l'arrangement précédent. Ils ont constaté que le champ magnétique n'arrivait à perturber l'orientation des molécules que si l'épaisseur de la préparation dépassait une valeur z_0 dite épaisseur critique qui est liée à l'intensité du champ H par la relation :

$$z_0 \times H = K$$

K étant une constante à une température donnée et pour un corps déterminé.

Pour $H = 400$ gauss ils trouvent $z_0 = 1/10$ de mm.

Si les molécules se disposent perpendiculairement aux parois, ils font agir le champ parallèlement à celles-ci et obtiennent un résultat analogue au précédent.

Fréedericksz et Zwetkoff (15) ont fait par la suite une deuxième série d'expériences : partant d'une préparation où les molécules sont orientées parallèlement à la paroi et dans une direction déterminée AB , ils font agir le champ parallèlement à la paroi et dans ce plan perpendiculairement à la direction AB . Ils ont retrouvé la même loi que précédemment, liant l'épaisseur critique z_0 au-dessous de laquelle le champ ne perturbe pas la préparation à l'intensité H de ce champ.

Fréederickzs et ses collaborateurs ont montré que ces résultats se retrouvent en admettant, d'une part, que si les axes de deux molécules distantes de dx font entre eux un angle $d\alpha$ le couple qui exprime leur action mutuelle est de la forme $A \frac{d^2 \alpha}{dx^2}$, et, d'autre part, que si le champ H fait un angle φ avec l'axe d'une molécule il exerce un couple

$$k H^2 \sin \varphi \cos \varphi$$

où k est une constante caractérisant les propriétés magné-

tiques de la molécule. Tant que l'épaisseur reste au-dessous de l'épaisseur critique, à cause de l'action des molécules rigidement fixées aux parois, c'est le premier couple qui l'emporte.

En définitive, les parois ont une action directe sur les molécules à leur contact et une action indirecte sur les molécules situées dans leur voisinage, cette dernière action décroissant au fur et à mesure que la distance à la paroi augmente.

Il n'était pas absurde de penser que cette action pourrait se traduire par une diminution de la biréfringence quand on observe des préparations d'épaisseur croissante à la même température. Les parois empêchent très probablement les molécules qui sont à leur contact de participer à l'agitation thermique, et diminuent par action indirecte l'amplitude des oscillations thermiques des molécules qui sont dans leur voisinage ; l'agitation thermique irait donc en croissant quand on va de la paroi vers le centre de la préparation. Comme c'est à l'augmentation de l'agitation thermique qu'est due la variation de la biréfringence quand la température s'élève, on pouvait penser que le retard introduit par une lame de cristal liquide n'est pas proportionnel à l'épaisseur mais croît moins vite que celle-ci. C'est ce que j'ai cherché à vérifier.

Réalisation d'un biseau de cristal liquide.

Pour faire cette étude, je me suis servi d'une lame de cristal liquide en forme de biseau dont l'orientation a été obtenue par l'artifice indiqué au chapitre II : Les lames de verre rectangulaires A et B frottées sur du papier parallèlement à leur plus petit côté sont



FIG. 14.

posées l'une sur l'autre avec interposition d'une calle de verre de 1 mm. 5 d'épaisseur à l'une de leurs extrémités (fig. 14) de façon à réaliser un prisme d'angle au sommet égal à 6° dont l'arête D est parallèle à la direction du frottement.

Le prisme est placé dans un petit four électrique analogue à celui déjà décrit, mais percé de deux trous pour le passage de la lumière. La présence de ces trous créant un courant d'air, pour avoir une température très homogène, il a été nécessaire de les fermer avec des couvre objets de microscope sans biréfringence collés avec de la sécotine.

Le solide est fondu entre les deux lames et le liquide s'oriente en donnant une très belle préparation dont l'axe optique est parallèle à l'arête D du prisme. Au voisinage de D l'épaisseur est très faible, l'orientation se fait très facilement et ces molécules déjà orientées doivent agir latéralement sur les suivantes car j'ai obtenu ainsi couramment des préparations où le liquide était orienté jusqu'à une épaisseur de $7/10$ de mm. alors que, entre lames de verres parallèles, l'épaisseur de 2 à $3/10$ de mm. n'a jamais pu être dépassée. J'ai même pu, dans une opération particulièrement heureuse, obtenir un biseau orienté jusqu'à une épaisseur de 1 mm. Il semble que l'on pourrait faire mieux encore, à condition d'opérer avec un corps très pur débarrassé soigneusement de toutes poussières, et de réaliser une température encore plus uniforme.

Mesure des retards.

La préparation dans son four, est disposée sur la platine d'un microsocpe polarisant, éclairé par de la lumière monochromatique. Les nicols sont croisés et l'arête du prisme, c'est-à-dire l'axe optique du cristal liquide, orientée à 45°

des plans de polarisation. En mettant au point sur le liquide, on voit des franges très serrées, rectilignes, parallèles à l'arête D, qui ne sont autres que les franges classiques de biréfringence.

Le microscope utilisé est celui qui a déjà servi à la mesure des indices ; les franges ont été photographiées, la planche II montre combien ces franges sont nettes, rigoureusement rectilignes et régulièrement espacées, presque aussi belles que celles fournies par un cristal.

La mesure des intervalles entre les franges a été faite, sur la plaque photographique, avec une machine à diviser.

L'interfrange est sensiblement constant. Si les franges paraissent toujours un peu plus serrées au centre de la plaque que sur les bords, c'est en conséquence d'une légère courbure du champ du microscope comme on a pu s'en assurer en photographiant un micromètre, dans les mêmes conditions.

Résultats des mesures.

Les mesures ont été faites avec l'azoxyphénétol et l'azoxyanisol à diverses températures.

Il a été possible de mesurer l'interfrange depuis la première frange jusqu'à la 435^e frange obtenue avec de la lumière de longueur d'onde $0\ \mu\ 546$.

La distance des deux franges consécutives, en faisant la correction de la courbure du champ, a toujours été trouvée constante dans toute l'étendue de la plaque avec une précision qui atteint $1/300$.

Il faut en conclure que le retard introduit par une lame de liquide nématique est proportionnel à l'épaisseur, au moins dès que celle-ci dépasse l'épaisseur de $2\ \mu$ environ, correspondant à un retard d'une longueur d'onde.

Conclusion

Cette expérience permet d'affirmer que l'action indirecte des parois ne modifie pas l'agitation thermique des molécules d'une façon sensible dès que celles-ci se trouvent à une distance supérieure à $1\ \mu$ de la paroi. Il paraît très probable qu'il en est encore ainsi bien au-dessous de cette limite. Pour une lame d'épaisseur notable, on peut dire que la présence des parois ne modifie en rien la biréfringence du milieu ; elles imposent à l'axe optique une orientation dans une direction privilégiée, mais ne modifient pas l'amplitude des oscillations des molécules autour de cette direction.

CHAPITRE VII

ACTION DU CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LA BIRÉFRINGENCE

On sait depuis longtemps (7) que les liquides nématiques placés dans un champ magnétique s'orientent de façon à mettre leur axe optique dans la direction des lignes de force du champ. J'ai rappelé plus haut les recherches de Fréedericksz concernant le cas où il y a conflit entre l'action d'orientation due aux parois et celle due au champ magnétique.

Ces expériences prouvent que le champ exerce un couple sur les molécules. Je me suis demandé si un champ, agissant dans la direction de l'axe optique d'un liquide déjà orienté, ne diminue pas l'amplitude des oscillations thermiques des molécules de part et d'autre de la direction de cet axe. Cette diminution se traduirait par un accroissement de la biréfringence du liquide.

Il ne s'agit plus ici d'une rotation de l'axe optique du liquide pris en masse, mais du changement des propriétés optiques locales du liquide, déjà orienté de façon uniforme sous la seule action des parois, quand on le soumet à l'action du champ magnétique dirigé suivant l'axe optique.

Dispositif expérimental.

Le principe de la méthode utilisée est le suivant : le prisme liquide, qui a servi à étudier la biréfringence en fonction de l'épaisseur, est placé entre les pièces polaires d'un électro-aimant, de telle sorte que l'arête du prisme, qui coïncide avec l'axe optique du cristal liquide, soit dirigée suivant les lignes de forces du champ ; dans ces conditions les actions du champ et des parois sont concordantes.

Les franges de birefringence sont examinées au microscope polarisant. La 400^e frange est amenée au point de croisée des fils du réticule, on met puis on coupe le courant dans le circuit de l'électro-aimant et on observe s'il y a un déplacement correspondant des franges.

Pour mettre en œuvre cette méthode il a fallu surmonter plusieurs difficultés. Pour avoir un champ magnétique aussi grand que possible le four n'avait que 2 cm. de large ; il est percé de deux trous, l'un à sa partie inférieure l'autre à sa partie supérieure pour laisser passer la lumière ; dans ces conditions, la température à l'intérieur du four n'était ni uniforme ni stable. Il a fallu calorifuger soigneusement le four avec de l'amiant et fermer chacun des trous avec deux couvre objets collés l'un intérieurement l'autre extérieurement. Une deuxième difficulté est alors apparue, quand le four a été placé dans le champ. Le courant de chauffage alternatif avait une intensité de 2 ampères, lorsqu'on met le champ les forces électro-magnétiques qui s'exercent sur le courant font vibrer le four et rendent toute observation impossible. Il a suffi d'augmenter la résistance chauffante et d'enrouler le fil de façon à compenser les actions électromagnétiques pour faire disparaître ces vibrations. Une autre cause de perturbations vient des

pièces d'acier qui interviennent dans la construction du microscope. Bien que celui-ci soit placé en dehors des champs très intenses, les actions magnétiques sont suffisantes pour provoquer des déplacements gênants de l'appareil. Un microscope ne contenant pas de métaux magnétiques a été construit au laboratoire pour faire disparaître cette cause d'erreur.

Résultats des mesures.

Le four est placé dans l'entrefer de 2 cm. 4 d'un gros électro-aimant que M. Cotton a bien voulu mettre à ma disposition. Cet électro-aimant, dans ces conditions, fournit un champ dont l'intensité peut atteindre 19200 gauss.

La préparation, fondue, est chauffée pendant une heure avec la même intensité de courant de façon à atteindre un bon équilibre thermique. Lorsque les franges ne paraissent plus se déplacer pendant un temps de l'ordre de 5 minutes on met puis on coupe le courant alimentant l'électro-aimant. Le retard au point observé étant de 400 fois la longueur d'onde de la raie verte du mercure aucun déplacement des franges n'est observé, même pour un champ de 19.200 gauss.

Cette expérience a été répétée pour diverses valeurs de la température pour le para azoxyphénétol et le para azoxyanisole. Les résultats ont toujours été négatifs.

Un déplacement de $1/10$ de l'interfrange étant visible, on peut affirmer qu'un champ magnétique de 19.200 gauss ne fait pas varier la biréfringence d'une lame de liquide nématique orientée de plus de $1/4000$ de sa valeur.

Une telle variation serait produite par une variation de la température comprise entre $1/50$ et $1/100$ de degré, suivant la température à laquelle est faite l'expérience.

**Comparaison avec la biréfringence magnétique
de l'azoxyanisol à l'état de liquide isotrope.**

M^{me} J. Eisenmann (17) a étudié dans sa thèse les propriétés magnéto-optiques du para-azoxyanisol à l'état de liquide isotrope. Elle a montré que ce corps présente, au voisinage de la température de transformation en liquide nématique, une biréfringence magnétique considérable, égale à 90 fois celle du nitro-benzène. Cette biréfringence décroît très vite quand la température s'élève pour atteindre une valeur qui est encore 4 fois plus grande que celle du nitrobenzène.

La biréfringence magnétique de liquide isotrope paraît au contraire bien petite quand on la compare à la biréfringence naturelle du liquide mésomorphe, puisqu'elle n'atteint au maximum que le $1/20.000$ de la biréfringence du liquide nématique.

Il serait donc important de rechercher si le champ magnétique, agissant sur le cristal liquide, peut accroître sa biréfringence naturelle d'une même quantité.

L'expérience précédente permet d'affirmer que cet accroissement est inférieur à $1/4000$; pour préciser cette limite un analyseur à pénombre, qui peut apprécier des variations du retard très faibles, a été essayé.

**Difficultés rencontrées dans l'utilisation
d'un analyseur à pénombre.**

La lame en biseau ne peut plus être employée ; il faut au contraire réaliser une préparation introduisant un retard constant dans toute la partie traversée par le faisceau de lumière, qui a, dans notre appareil, un diamètre de 0 cm. 5.

Une préparation d'épaisseur uniforme doit donc être réalisée avec une grande précision étant donné la biréfrin-

gence considérable de ces corps. D'autre part la cuve, qui contient le liquide, doit être entièrement démontable pour pouvoir frotter au préalable les parois sur du papier afin de déterminer l'orientation du liquide ; la cuve a été constituée par deux lames de verre, dont les surfaces sont optiquement travaillées, posées sur trois cales qui leur imposent un écart déterminé.

Dès le début une première difficulté est apparue : il n'a pas été possible d'obtenir des lames orientées, d'une épaisseur égale à l'épaisseur maximum d'une préparation en biseau. Il semble bien que, dans ce dernier cas, le fait de partir d'une épaisseur très faible pour obtenir des épaisseurs de plus en plus grandes facilite beaucoup l'orientation du liquide. Il a donc fallu se contenter d'opérer avec des préparations de 0 mm. 25 au lieu de de 0 mm. 7 ce qui divise par 3 la sensibilité.

Ces préparations sont encore loin d'introduire un retard constant dans toute leur étendue ; car, d'une part, le liquide s'infiltré sous les cales produisant des variations d'épaisseur, et, d'autre part, il est très difficile d'avoir sur une étendue aussi grande une température invariable ; en effet une différence de température de $1/5$ de degré produit une variation du retard de un λ .

Pour remédier à ces inconvénients, le montage optique a été modifié par l'interposition, entre l'analyseur à pénombre et la préparation, d'un microscope grossissant 40 fois.

L'image de la préparation se forme dans le plan de la lame demi-onde de l'analyseur.

Dans ces conditions la partie utile de la préparation n'a plus que $1/8$ de millimètre et le retard entre les deux bords ne varie pas de $1/20$ de λ .

Deux autres inconvénients sont alors apparus :

Le premier est dû au montage optique : avec un grossissement pareil la luminosité est faible.

Le second, qui subsistera du reste quelle que soit la méthode utilisée, vient de la nature même du cristal liquide. Celui-ci en effet diffuse beaucoup de lumière, presque complètement dépolarisée, ce qui diminue le contraste qui apparaît entre les deux plages de l'analyseur lorsque son orientation n'est pas correcte.

Finalement avec ce montage, on pouvait mesurer des variations du retard qui se traduisaient par une rotation de 4 à 5° de l'analyseur soit de $\lambda/40$. Comme l'épaisseur de la préparation est 3 fois plus faible que dans la première expérience, la précision relative est sensiblement la même. Les premiers résultats ont seulement été confirmés.

Pour atteindre une plus grande précision il faudrait s'attacher surtout à obtenir des préparations introduisant un retard uniforme dans toute leur étendue afin de diminuer le grossissement du microscope ou même de le supprimer.

Il faudrait également réduire au minimum la lumière diffusée, dont une partie due au milieu anisotrope même ne peut être atténuée, mais dont l'autre est due aux irrégularités dans la structure qui se forment autour de très petites poussières et dont on doit pouvoir se débarrasser complètement.

Conséquences de ces résultats.

Ces expériences montrent qu'un champ magnétique de 20.000 gauss, agissant sur une couche de molécules orientées de façon à rendre encore plus parfaite cette orientation ne fait pas varier la biréfringence du liquide nématique de plus de $1/4000$ de sa valeur. Le couple dû au champ magnétique est donc très petit vis-à-vis du couple dû au

champ moléculaire ; il ne peut modifier de façon sensible l'amplitude des oscillations thermiques des molécules autour de leur position moyenne.

Si, comme l'ont montré beaucoup d'auteurs, le champ magnétique peut déterminer l'orientation de l'axe optique d'une lame de liquide anisotrope, il ne peut en modifier la biréfringence.

La précision des mesures n'est pas suffisante pour pouvoir affirmer que la variation de biréfringence ainsi obtenue est inférieure à la biréfringence magnétique de ces corps à l'état de liquide isotrope. Il est fort possible qu'elle lui soit inférieure, car dans le cas envisagé ici le champ agit sur un milieu déjà bien orienté, il ne peut que rendre plus parfaite cette orientation ; au contraire dans le cas du liquide isotrope, il établit un tout petit peu d'ordre dans un milieu où règne un désordre presque parfait, et ceci est peut-être plus facile que cela.

Ces expériences ont également une conséquence d'ordre pratique : En effet beaucoup d'expérimentateurs se sont servis de l'action du champ magnétique pour obtenir des préparations épaisses bien orientées dans toute leur masse. Ils ont fait de nombreuses mesures avec de pareilles préparations : des mesures d'anisotropie diélectrique, ou de transparence. S'ils ont opéré de façon à faire concorder l'action du champ et celle des parois ou en rendant négligeable l'action de ces dernières, l'expérience faite ici prouve que leurs résultats doivent être les mêmes que ceux qu'ils auraient obtenus en utilisant des préparations orientées par la seule action des parois : le champ magnétique a seulement une action d'orientation il ne modifie de façon sensible ni les propriétés des molécules ni l'amplitude de leurs oscillations thermiques.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans ce travail, j'ai étudié les propriétés optiques du para-azoxyanisole et du para-azoxyphénétol aux états solide, liquide nématique et liquide isotrope.

A l'état solide, ces deux corps donnent des cristaux ayant la symétrie monoclinique holoédrique. Leurs trois indices principaux ont été mesurés pour diverses longueurs d'onde en utilisant la méthode du prisme. Les deux indices n_p et n_m sont voisins (1, 5 à 1, 6), tandis que l'indice n_g atteint des valeurs de l'ordre de 2, 1. Les diagrammes de rayons X ont montré que les molécules sont disposées, dans la maille cristalline, avec leur allongement dirigé suivant la direction du grand axe de l'ellipsoïde des indices.

Les deux indices des liquides nématiques ont été mesurés dans tout le domaine de température des phases mésomorphes et pour diverses longueurs d'onde, au moyen de la méthode des anneaux de Newton. Cette méthode élimine la plupart des difficultés rencontrées par les chercheurs qui avaient tenté de telles mesures ; elle permet d'atteindre une précision relative de $1/400$.

Comme à l'état solide, la biréfringence des lames orientées des liquides nématiques est considérable ; elle décroît beaucoup, quand la température croît de la température de fusion à la température de transformation en liquide isotrope, l'indice n_e diminue très vite tandis que l'indice n_o augmente légèrement. La dispersion de l'indice extraordinaire est très forte, celle de l'indice ordinaire est normale.

Ces faits peuvent s'interpréter à l'aide d'une théorie tout à fait analogue aux théories classiques des indices en

admettant pour une couche mince et bien orientée de liquide nématique la structure suivante : Les molécules sont disposées avec leur allongement parallèle, en moyenne, à la direction de l'axe optique de la lame ; sous l'action des chocs dus à l'agitation thermique les molécules sont écartées constamment de cette position tandis que l'action du champ moléculaire tend à les y ramener ; l'accroissement de l'agitation thermique produit la variation des indices en fonction de la température.

Cette théorie conduit à des relations simples entre les indices n_e et n_o du liquide anisotrope et n du liquide isotrope. Ces relations sont vérifiées avec une assez bonne précision par les résultats expérimentaux. La précision des mesures est cependant insuffisante pour déterminer en fonction de la température la répartition des molécules autour de leur position moyenne.

Pour compléter l'étude des indices, une étude de l'absorption a été faite ; elle a mis en évidence des différences dans l'absorption suivant l'orientation de la vibration transportée par le rayon lumineux incident.

Toutes les couches minces étudiées ici ont été orientées par la seule action des parois. Il était donc important de rechercher si cette action, qui se fait sentir de façon indirecte jusqu'à une certaine distance de la paroi, est suffisante pour modifier les oscillations thermiques des molécules. Une étude du retard optique introduit par une telle lame, en fonction de son épaisseur, a montré que ce retard est proportionnel à l'épaisseur traversée de $2\ \mu$ à $700\ \mu$. On peut donc affirmer que, dès qu'une molécule est à une distance de plus de $1\ \mu$ des parois, celles-ci n'ont plus d'influence sur l'amplitude de ses oscillations thermiques.

Afin de comparer le couple dû au champ magnétique au couple dû au champ moléculaire, l'expérience suivante a été

réalisée : une lame bien orientée a été placée entre les pièces polaires d'un électro-aimant, de telle sorte que l'action du champ magnétique s'ajoute à l'action du champ moléculaire on a constaté qu'un champ de 20000 gauss ne pouvait pas faire varier la biréfringence de plus de $1/4000$ de sa valeur.

Ces deux dernières expériences prouvent que si les parois ou le champ magnétique sont susceptibles d'imposer une orientation déterminée à l'axe optique d'une lame de liquide anisotrope, ils ne peuvent modifier les propriétés locales du milieu d'une façon sensible. Elles rapprochent encore les cristaux liquides des solides anisotropes : une lame de calcite introduit entre les rayons ordinaire et extraordinaire un retard proportionnel à l'épaisseur et placée dans un champ magnétique intense, s'oriente sans que sa biréfringence soit accrue.

On peut donc dire qu'au point de vue optique les corps nématiques se rapprochent beaucoup des cristaux anisotropes ; ils n'en diffèrent que par la grandeur des variations des indices en fonction de la température, variations qui traduisent l'accroissement de l'agitation thermique avec la température.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

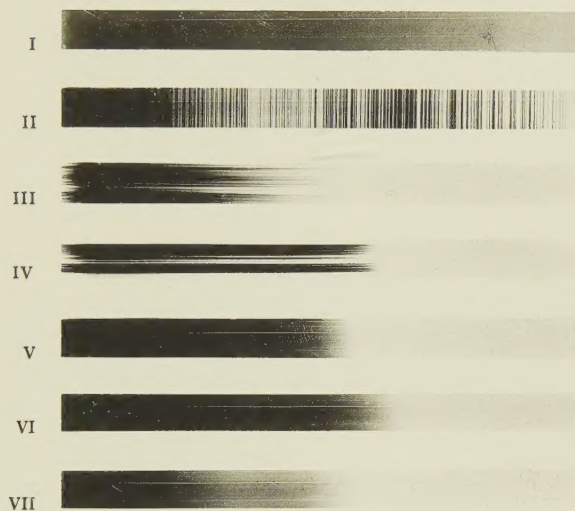
Les chiffres en caractères gras, placés entre parenthèse dans le texte, renvoient aux numéros de cet index.

1. GATTERMANN und RITSCHKE. Ber, 1890-23-1738.
2. VORLANDER. Kristallinische flüssige Substanzen, Stuttgart, 1908.
3. R. SCHENK. Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig, 1905.
4. G. FRIEDEL et F. GRANDJEAN. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 1910-33-192.
5. CH. MAUGUIN. *Revue de l'Université de Bruxelles*, 10 juillet 1921.
6. G. FRIEDEL. *Ann. de Phys.*, 9^e Sé, 1922-18-273-474.
7. CH. MAUGUIN. *C. R.*, 1911-152-1680.
8. CH. MAUGUIN. *C. R.*, 1912-154-1359.
9. CH. MAUGUIN. *C. R.*, 1913-156-1246.
10. G. FRIEDEL et F. GRANDJEAN. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 1910-33-409.
11. F. GRANDJEAN. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 1916-39-164.
12. *Ztsch. f. Krist.*, 1931-79-1-347.
13. Transactions of the Faraday Society. N° 148, Vol. 29, part 9, sept. 1933.
14. CH. MAUGUIN. *Traité de Chimie Organique* (V. Grignard). Tome I, pages 81-119.
15. V. FRÉEDERICKSZ et V. ZOLINA. *Ztsch. f. Krist.*, 1931-79-255.
— et V. ZWETKOFF. *Physick. Ztsch. des Sowjet Union*. 1934-6-490.
16. *Schenck Groth.*, 5-72
17. J. ZADO KAHN EISENMANN. Thèse, Paris, 1936.
18. F. WURSTLIN. *Ztsch. f. Krist.*, 1934-88-185.
19. CH. MAUGUIN. *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 1911-34-3.
20. DORN et LOHMANN. *Annalen der Physick*, 1909-29-533. DORN et LOHMANN. *Physick. Ztsch.* 1910-2-777.
21. CH. MAUGUIN. *Bull. Soc. Chim. de Belgique*, 1927-36.
22. VAN WIJK. Thèse. Utrecht, 1929.
23. ORNSTEIN. *Kolloide Ztsch.*, 1934-69-137-154.

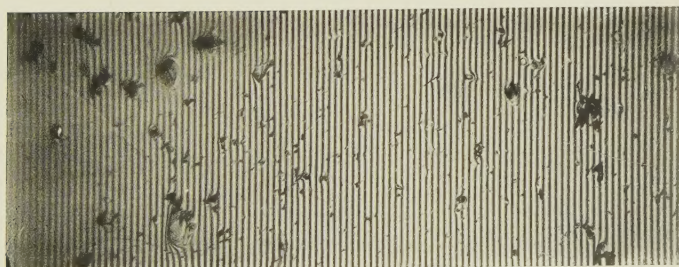


1, Anneaux de Newton donnés par l'air
2, Anneaux de Newton donnés par le cristal liquide
3, Anneaux de Newton donnés par le cristal liquide
avec des lames semi transparentes

Spectres d'absorption



Franges de biréfringence



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES MINÉRAUX RADIOACTIFS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 octobre 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
ROUSSY.

